

Valorización de residuos de estaciones de tratamiento de agua potable y residual en la industria del cemento

TESIS DOCTORAL

Nuria Husillos Rodríguez

Directoras:

Dra. María Teresa Blanco Varela

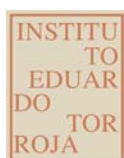
Dra. Sagrario Martínez Ramírez

Tutora:

Dra. Esther Delgado Laita

**Instituto de Ciencias de la Construcción
“Eduardo Torroja” (CSIC)**

**Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias**



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Madrid 2012

*A mis padres,
a mis hermanos,
a mi sobrina Alba
y a Carlos*

*“Para empezar un gran proyecto, hace falta valentía.
Para terminar un gran proyecto, hace falta perseverancia”*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a *todas las personas* que me han ayudado y que han colaborado durante la realización de esta tesis doctoral.

Me gustaría agradecer en primer lugar y muy especialmente a mis directoras de tesis, María Teresa Blanco Varela y Sagrario Martínez Ramírez, por todo lo que me han apoyado, animado y enseñado a lo largo de la realización de este trabajo, ya que sin ellas, no hubiera sido posible.

También me gustaría agradecer a la empresa Aguas de Barcelona (AGBAR), que lidera el proyecto CENIT (Consortios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica) con título *“Desarrollos tecnológicos hacia el Ciclo Urbano del Agua Autosostenible” (SOSTAQUA)*, subvencionado por el CDTI (Centro para el desarrollo Tecnológico Industrial), sin los cuales no se hubiera podido realizar esta investigación. Y a las personas que han trabajado en este proyecto como son: Joan, Carla y Guillem (de Cementos Molins); Ricard y Jose Luis (de Auma); Enric y Josep (de Aguas de Barcelona)....

A la Dr. Esther Delgado Laita por sus consejos para iniciar mi carrera profesional en el mundo de la investigación

Al Dr. Tomás Vázquez, al Dr. Ángel Palomo, a la Dr. Francisca Puertas, a la Dr. Ana Fernández, a la Dr. Ana Guerrero, a la Dr. Sara Goñi, al Dr. Moisés Frías, a la Dr. M^a Isabel Sánchez Rojas, investigadores del departamento de “Síntesis, Caracterización y Estabilidad de Materiales” del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por su apoyo y colaboración científica.

Al mismo tiempo me gustaría agradecer a las personas que trabajan en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), donde se ha llevado a cabo esta Tesis Doctoral, y que han participado en los diferentes ensayos, a las personas de administración, biblioteca y reprografía, ..etc.

Agradezco a las personas que me han ayudado en la realización de los ensayos: Cristina, Paco, José Lluca, Belén Merino, José María, José Luis Pita, Laura León (de la Universidad de Málaga). No podría olvidarme de José Luis García, Alfredo Gil y Francisco Morales responsables del laboratorio de ensayos físicos, la secretaria Lola Hernández y Mar Alonso jefa del laboratorio, por toda su ayuda profesional y personal.

También me gustaría agradecer a todos aquellos que han pasado por el departamento a lo largo de estos años como son: Joana, Reina, Zaida, Jesús, Rita, Juanjo.....

Y por último, pero no por ello menos importantes, a mis compañeros de departamento: Marta, María, Irene, Olga Rodríguez, Belén, Olga Burgos, Ana Belén, Olga Maltseva, Sergio, Javi, Marisol, Isabel, Maite, Gloria, Eloy, Inma, Patricia, Cris, Inés, Celia, Paula, M^a Jose, Shane, Kamel, Noelia, Manu y Rocío, ya que me han ayudado y animado a la hora de la realización de este trabajo.

Finalmente me gustaría agradecer a mis padres, a mis hermanos, a mi sobrina Alba y a Carlos por todo el cariño que me han dado.

MUCHAS GRACIAS A TODOS

RESUMEN

A lo largo del ciclo del agua se generan un conjunto de residuos como son mayoritariamente los lodos de depurada y los fangos de potabilizadora. También se producen en los procesos de potabilización, pero en un volumen muy inferior, carbón activo agotado y arenas.

En la actualidad, esto supone un grave problema debido al gran volumen que se produce y a la escasez de ámbitos en los que se pueden disponer. La saturación del territorio en cuanto a la aplicación agrícola del lodo, sumada a la sensibilidad del mismo en relación a una posible contaminación de las aguas superficiales y subterráneas hace necesario realizar una serie de operaciones para facilitar su manipulación y reducir su volumen a fin de disminuir los costes asociados a su gestión y transporte. Por lo tanto, surge la necesidad de encontrar un nuevo destino para estos residuos, siendo **la industria cementera** uno de los principales.

En esta investigación se estudia la validez de los mencionados residuos para poder ser reutilizados en las distintas fases del proceso de fabricación del cemento. Se ha trabajado con un lodo de una estación de tratamiento de agua potable (ETAP) seco mediante un novedoso sistema de atomización, un lodo procedente de una estación de depuración de aguas residuales (EDAR) sometido a un secado térmico, un lodo EDAR estabilizado y secado con cal (Neutral) y un carbón activo agotado.

El proceso de secado de fangos ETAP mediante atomizador, produce un material pulverulento de fácil manejo, cuyo tamaño de partícula y forma redondeada son parecidos al del cemento Portland comercial, y cuya superficie específica BET tiene un orden de magnitud mayor, que sin embargo no resultó apto como adición al cemento. Se demuestra sin embargo que el fango atomizado puede ser usado como materia prima para la elaboración de crudos de cemento, en sustitución parcial o total de la arcilla ya que la aptitud a la cocción del crudo elaborado con dicho lodo de ETAP es buena y los clínkeres obtenidos a partir del mismo son similares a los tomados como referencia.

En relación al lodo de depuradora, previamente sometido a un nuevo proceso de secado térmico (Turbo-secado RINA-JET), lodo de Vic, tiene un 56 % de materia orgánica constituida por ácidos grasos de bacterias, está seco y presenta una potencia calorífica elevada de 8291 J/g, lo que le hace válido como combustible alternativo.

El crudo que contiene lodo Vic presenta una mejor aptitud a la cocción que el crudo de referencia, esto se debe a que el lodo sustituye parcialmente a la arcilla y tiene menos cantidad de SiO_2 que es de más difícil cocción. Los clínkeres con lodo Vic son similares a los industriales en composición y microestructura. Se estabiliza la belita por incorporación del P procedente del lodo.

En este trabajo además se propone un procedimiento de gestión de los lodos EDAR mediante su tratamiento con CaO y se valoriza el producto obtenido (Neutral) como materia prima en la elaboración de crudos de cemento Portland al estar constituido por portlandita (51,70 %), calcita (16,75 %), óxidos inorgánicos (9,66 %) y materia orgánica + humedad (21,91 %). El producto es estable, homogéneo e inocuo y se puede depositar en vertederos de clase II siendo sensible a la carbonatación, en ambiente de alta humedad o a altas temperaturas.

Se demuestra la validez tecnológica del Neutral como componente de un crudo de cemento por sustitución de la caliza, presentando una reactividad superior a la del crudo de igual composición dosificado con caliza y arena utilizado como referencia. Se produce un ahorro de energía al sustituir la caliza por Neutral, ya que la energía que se necesita para descarbonatar la caliza es prácticamente el triple que la del Neutral, además obtenemos energía de la combustión de la materia orgánica del Neutral; por otra parte su finura es superior a la de la caliza, necesitándose menos energía en la molienda de su crudo.

Respecto a la validez de carbón activo agotado como combustible alternativo en hornos de clínker de cemento Portland, en sustitución del coque de petróleo, el carbón activo difiere sustancialmente del coque, siendo los contenidos de C, H, N, y S inferiores y el contenido de cenizas muy superior (un orden de magnitud), así como también presenta una menor potencia calorífica (18 % inferior), siendo sin embargo suficiente para el uso previsto.

La ceniza de carbón activo está principalmente formada por anhidrita y cuarzo ($\text{SO}_3 = 14,1$ %), y se puede utilizar dicha ceniza de carbón en sustitución de la arcilla para obtener crudos que presentan una buena aptitud a la cocción (menos cal libre) y que originan clínkeres de composición y mineralogía similares a los industriales. El aporte de SO_3 de las cenizas da lugar a un crecimiento muy grande de los cristales de alita en el clínker. La incorporación de un 5 y 7 % de carbón activo al crudo facilitado por Cementos Molins, prácticamente no induce diferencias en cuanto a la microestructura y mineralogía del clínker obtenido respecto del tomado como referencia (clínker Molins).

ABSTRACT

The water industry produces a variety of wastes, dominated mainly by sludges from sewage treatment and drinking water purification. Other waste products such as activated carbon and sand are also produced from drinking water treatment processes but in much lower volumes.

The disposal of these wastes is becoming increasingly difficult due to the large volumes produced and the shortage of current disposal options. The limited availability of suitable agricultural land for sludge application, coupled with the risks of contamination of surrounding surface water and ground water bodies has made it necessary to consider other possible sludge management and disposal techniques which will reduce the volume of sludge produced and thus the associated handling and transport costs during sludge disposal. Consequently, the need to find a new destination for these more concentrated sludge wastes has arisen, the cement industry being one of the most obvious candidates.

This research examines the validity of several water industry wastes to be reused in different stages of cement production. The four wastes used were; a drinking water treatment plant sludge (DWTP) produced using a novel dry spray system, a sewage sludge subjected to thermal drying from Vic plant, a sewage sludge stabilized and dried with lime (Neutral) and a spent activated carbon.

The spray drying process used with the DWTP sludge produced an easy-to-handle powder, whose particle size and morphology were similar to commercial Portland cement. However, the BET measured surface area was roughly one order of magnitude higher than normal cement and the material was not found to be suitable as a supplementary material in blended cements. Despite this, the spray dried sludge did show good potential as a partial or full substitute for clay as a raw material in cement clinker manufacture. The spray dry sludge containing blends showed good burnability and the final cement clinkers obtained were similar to those obtained from reference blends containing no spray dried sludge.

The thermally dried sewage sludge was produced by a novel drying process (Turbo-drying RINA-JET). The dry sludge from Vic (Barcelona) consisted of 56% organic matter and has a high calorific value (8291 J / g), making it valid as an alternative fuel.

The burnability of the raw mixture containing the Vic sludge was better than in the control raw mix. This was due to the sludge partially replacing clay and thus reducing the quantity of SiO_2 , which doesn't burn well. The resulting clinkers from raw mixes containing Vic sludge were similar in composition and microstructure to industrial clinkers. Belite was stabilized by incorporation of P from the sludge.

Furthermore, the thesis describes an industrial process for stabilising sewage sludge (SS) with lime and evaluates the viability of the stabilised product, referred to as "Neutral", as a raw material in the production of Portland cement clinker for the cement industry. The stabilized sludge consisted of; portlandite (51.70 %), calcite (16.75 %), inorganic oxides (9.66 %) and organic matter + moisture (21.91%). The "Neutral" product is stable, homogeneous and safe and can be placed in Class II landfill, being sensitive to carbonation in high humidity or high temperatures.

The validity of the "Neutral" product as a starting material in raw mixes for the production of cement clinker by substitution of limestone is demonstrated to show a higher reactivity than a reference raw mix of the same composition using only limestone and sandstone. Energy savings are produced by replacing limestone with "Neutral", since the energy needed to decarbonate limestone is nearly triple that of the Neutral product and that the combustion of organic matter present in "Neutral" would produce energy that offsets kiln fuel costs. Furthermore, the "Neutral" product was inherently finer than the reference limestone, reducing the energy required for grinding of the raw mix.

Regarding the validity of spent activated carbon as an alternative to pet coke as fuel in Portland cement kilns, the carbon differed substantially from the coke, having lower contents of C, H, N, and S, higher ash content (an order of magnitude higher), and consequently a lower calorific value (18% less). However, the qualities of the spent coke were still sufficient for the intended use.

The ash fraction of the spent activated carbon was mainly composed of anhydrite and quartz ($\text{SO}_3 = 14.1\%$). The ash fraction can be used as a partial substitute for clay as a starting material in clinker raw mixes that present a good burnability (less free lime) and that result a clinker composition and mineralogy similar to industrially produced clinkers. The SO_3 from the ashes promotes a very large growth in alite crystals in the clinker. The addition of a 5 and 7% of activated coal to raw mix provided by Cementos Molins, caused practically no differences in the microstructure and mineralogy of the clinker obtained with regards to the reference clinker (Molins clinker).

ABREVIATURAS

ETAP: Estación de Tratamiento de Agua Potable

EDAR: Estación depuradora de Aguas Residuales

Nomenclatura empleada en la química del cemento:

Silicato tricálcico (C₃S): 3CaOSiO₂

Silicato bicálcico (C₂S): 2CaOSiO₂

Aluminato tricálcico (C₃A): 3CaOAl₂O₃

Ferrito- aluminato tetracálcico (C₄AF): 4CaOAl₂O₃Fe₂O₃

PC*: perdida por calcinación a 1000° C

LSF: Grado de saturación de cal ó máxima cal combinable =
$$\frac{\text{CaO}}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3} \times 100$$

M_s: Módulo silícico =
$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$
 ; **M_f:** Módulo fundente =
$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

**Técnicas instrumentales
nombradas en el presente trabajo
de investigación:**

Difracción de Rayos X	DRX
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	FTIR
Espectrometría de Fluorescencia de rayos X	FRX
Espectrometría atómica de emisión de plasma acoplado inductivamente	ICP-AES
Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X	SEM/EDX
Microscopía óptica de luz reflejada	M.O.
Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	ATD/TG
Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico	DSC/TG

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. <u>CONSIDERACIONES PREVIAS</u>	1
1.2. <u>PLANTA DE SANT JOAN DESPÍ (BARCELONA): PROCESO DE POTABILIZACIÓN Y RESIDUOS PRODUCIDOS</u>	2
1.2.1. INTRODUCCIÓN	2
1.2.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	3
1.2.2.1. PRETRATAMIENTO	3
1.2.2.1.1. <u>Captación</u>	3
1.2.2.1.2. <u>Desarenización</u>	4
1.2.2.1.3. <u>Precloración</u>	5
1.2.2.1.4. <u>Coagulación y Decantación</u>	5
1.2.2.2. POSTRATAMIENTO	6
1.2.2.2.1. <u>Ozonización</u>	6
1.2.2.2.2. <u>Filtración por carbón activo granular</u>	7
1.2.2.2.3. <u>Almacenamiento y última cloración</u>	8
1.2.2.2.4. <u>Distribución</u>	9
1.2.3. RESIDUOS DE LA POTABILIZACIÓN:	9
1.2.3.1. LODOS	9
1.2.3.1.1. <u>El secado de lodos ETAP por atomización</u>	10
1.2.3.2. CARBÓN ACTIVO	14
1.2.3.3. ARENAS	15
1.2.4. PRODUCCIÓN	15

1.3. <u>TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES: PROCESOS</u>	15
1.3.1. LÍNEA DE AGUA	16
<i>1.3.1.1. PRETRATAMIENTO</i>	16
<i>1.3.1.2. TRATAMIENTO PRIMARIO</i>	17
<i>1.3.1.3. TRATAMIENTO SECUNDARIO</i>	17
<i>1.3.1.4. TRATAMIENTO Terciario</i>	18
1.3.2. LÍNEA DE FANGOS O LODOS	18
<i>1.3.2.1. ESPESAMIENTO</i>	19
<i>1.3.2.2. ESTABILIZACIÓN</i>	19
<i>1.3.2.2.1. Digestión</i>	19
<i>1.3.2.2.2. Inertización básica</i>	19
<i>1.3.2.2.3. Tratamiento por calor (térmicos)</i>	20
<i>1.3.2.3. DESHIDRATACIÓN Y SECADO</i>	20
1.3.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS DE DEPURADORA	20
1.3.5. PRODUCCIÓN Y DESTINO DE LODOS DE DEPURADORAS	21
<i>1.3.5.1. PRODUCCIÓN DE LODOS EN ESPAÑA</i>	22
1.4. <u>TRATAMIENTO DE LODOS EDAR POR SECADO TÉRMICO</u>	23
1.4.1. INTRODUCCIÓN	23
1.4.2. PLANTA DE SECADO TÉRMICO DE LODOS DE VIC	25
1.5. <u>TRATAMIENTO DE LODOS EDAR CON CaO. PRODUCCIÓN DE NEUTRAL</u>	26
1.5.1. INTRODUCCIÓN	26
1.5.2. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE LODOS	27
1.6. <u>EL CEMENTO Y LA INDUSTRIA DEL CEMENTO</u>	29

1.6.1. INTRODUCCIÓN.....	29
1.6.2. PROCESO DE FABRICACIÓN.....	30
1.6.2.1. EXTRACCIÓN, DOSIFICACIÓN Y MOLIENDA DE LAS MATERIAS PRIMAS	31
1.6.2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL CRUDO. CLINKERIZACIÓN.....	33
1.6.2.3. MOLIENDA Y MEZCLA DEL CLÍNKER CON EL YESO Y LAS ADICIONES	37
1.6.3. LA INDUSTRIA CEMENTERA Y EL DESARROLLO SOSTENIBLE.....	37
1.6.4. LA INDUSTRIA CEMENTERA COMO MEDIO DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS	39
1.6.4.1. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS.....	39
1.6.4.2. RECICLADO DE RESIDUOS MINERALES: VALORACIÓN MATERIAL ...	43
1.7. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	45
 Capítulo 2. OBJETIVO	
2. OBJETIVO	51
 Capítulo 3. MATERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA DE TRABAJO	
3. MATERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA DE TRABAJO	55
3.1. <u>MATERIALES</u>	55
3.1.1. LODO ATOMIZADO Y CARBÓN ACTIVO DE ETAP	55
3.1.2. LODO DE LA EDAR DE VIC	55
3.1.3. LODO DE EDAR CON ÓXIDO CÁLCICO (PRODUCTO NEUTRAL)	55
3.1.4. MATERIAS PRIMAS INDUSTRIALES (CALIZAS, ARCILLAS, ARENAS Y CRUDO MOLINS).....	55
3.1.5. CEMENTOS CEM I 42,5 R/SR Y CEM I 42,5 N/SR.....	56

3.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES	56
3.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	54
3.2.1.1. <i>ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)</i>	56
3.2.1.2. <i>ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA Y ATÓMICA MEDIANTE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES e ICP-AES)</i>	57
3.2.1.3. <i>ANÁLISIS ELEMENTAL. DETERMINACIÓN DEL CARBONO, HIDRÓGENO, NITRÓGENO Y AZUFRE TOTAL</i>	59
3.2.1.4. <i>DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD, PODER CALORÍFICO, PORCENTAJE EN CENIZAS Y AZUFRE TOTAL DE LAS CENIZAS</i>	60
3.2.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA	60
3.2.3. ATAQUE DE TAKASHIMA: MÉTODO DE SEPARACIÓN QUÍMICA CON METANOL Y ÁCIDO SALICÍLICO	61
3.2.4. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	61
3.2.4.1. <i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y CUANTIFICACIÓN DE FASES APLICANDO EL MÉTODO DE RIETVELD</i>	61
3.2.4.1.1. <i>Método de Rietveld (análisis cuantitativo)</i>	62
3.2.4.2. <i>ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</i>	63
3.2.5. COMPORTAMIENTO TÉRMICO	63
3.2.5.1. <i>ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</i>	63
3.2.6. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL	64
3.2.6.1. <i>RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)</i>	64
3.2.6.2. <i>MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA</i>	64
3.2.6.3. <i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)/(BSEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)</i>	65

3.2.7. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	65
3.2.7.1. GRANULOMETRÍA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER	65
3.2.7.2. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA MEDIANTE EL MÉTODO BET	66
3.3. <u>METODOLOGÍA DE TRABAJO</u>	66
3.3.1. ADICIÓN A CEMENTOS (SUSTITUCIÓN PARCIAL DE CLÍNKER DE CEMENTO)	66
3.3.1.1. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD PUZOLÁNICA DE LODOS ETAP	67
3.3.1.2. ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS CON LODOS ETAP	67
3.3.1.3. EFECTO DEL LODO ETAP SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE PASTAS Y MORTEROS	68
3.3.2. UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DEL TRATAMIENTO DEL AGUA COMO MATERIA PRIMA EN LA ELABORACIÓN DE CRUDOS DE CEMENTO: SUSTITUCIÓN PARCIAL DE CALIZAS O ARCILLAS NATURALES	68
3.3.3. APTITUD A LA COCCIÓN DE LOS CRUDOS: CLINKERIZACIÓN	69
3.3.3.1. MÉTODOS DE EVALUACIÓN	69
3.3.4. IMPACTO AMBIENTAL	70
3.4. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	70
 Capítulo 4. LODOS ATOMIZADOS DE ETAP	
4. LODOS ATOMIZADOS DE ETAP	75
4.1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	75
4.2. <u>EXPERIMENTAL</u>	76
4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL FANGO ETAP ATOMIZADO	76
4.2.2. FANGOS ETAP ATOMIZADOS COMO ADICIÓN AL CEMENTO	78

4.2.3. FANGOS ETAP ATOMIZADOS COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DEL CLÍNKER	79
4.3. <u>RESULTADOS</u>.....	80
4.3.1. CARACTERIZACIÓN.....	80
4.3.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	80
4.3.1.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA	81
4.3.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	82
4.3.1.4. COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	85
4.3.1.5. ENTORNOS DEL Si Y EL Al ESTUDIADOS POR ²⁹Si y ²⁷Al MAS RMN	90
4.3.1.6. CURVA GRANULOMÉTRICA.....	91
4.3.1.7. SUPERFICIE ESPECÍFICA BET.....	92
4.3.1.8. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	93
4.3.1.9. IMPACTO AMBIENTAL DEL LODO ATOMIZADO (M2)	95
4.3.1.10. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD PUZOLÁNICA DEL LODO ATOMIZADO	97
4.3.2. LODOS ETAP COMO ADICIÓN AL CEMENTO	97
4.3.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO DE LOS CEMENTOS. AGUA DE CONSISTENCIA Y TIEMPO DE FRAGUADO	97
4.3.2.2. CALORIMETRÍA DE CONDUCCIÓN	101
4.3.2.2.1. <u>Comportamiento mecánico de las pastas</u>.....	112
4.3.2.2.2. <u>Porosimetría de las pastas a 28 días</u>	113
4.3.2.2.3. <u>Análisis morfológico y microestructural de las pastas a 28 días (SEM/BSE/EDS)</u>	114
4.3.2.3. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LODOS SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DEL CEMENTO	117
4.3.3. LODOS ETAP COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	118

4.3.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE REFERENCIA Y CON LODO	118
4.3.3.2. CLINKERIZACIÓN DE LOS CRUDOS	122
4.3.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CLÍNKERES DE REFERENCIA Y CON LODO	122
4.3.3.3.1. <u>Variación de elementos minoritarios en la clinkerización</u>	130
4.3.3.3.2. <u>Calorimetría de conducción isoterma</u>	131
4.4. <u>DISCUSIÓN</u>	133
4.4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS FANGOS	133
4.4.2. EL LODO COMO ADICIÓN AL CEMENTO	135
4.4.3. EL LODO COMO MATERIA PRIMA	138
4.5. <u>CONCLUSIONES</u>	141
4.6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	143
 Capítulo 5. CARBÓN ACTIVO DE ETAP	
5. CARBÓN ACTIVO DE ETAP	151
5.1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	151
5.2. <u>EXPERIMENTAL</u>	153
5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS Y DEL COQUE DE PETRÓLEO	153
5.2.2. ESTUDIO DE LAS CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO Y DEL COQUE DE PETRÓLEO	153
5.2.3. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	154
5.2.4. SIMULACIÓN DE COCCIÓN DE CRUDOS CON CARBÓN ACTIVO	155
5.3. <u>RESULTADOS</u>	156

5.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO Y DEL COQUE DE PETRÓLEO	156
5.3.2. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO	156
5.3.2.1. CARACTERIZACIÓN	156
5.3.2.1.1. <i>Composición química</i>	156
5.3.2.1.2. <i>Caracterización mineralógica</i>	158
5.3.2.1.3. <i>Caracterización física</i>	160
5.3.2.2. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	161
5.3.2.2.1. <i>Caracterización del crudo con ceniza</i>	161
5.3.2.2.2. <i>Caracterización de los clínkeres</i>	162
5.3.3. CLÍNKERIZACIÓN DEL CRUDO INDUSTRIAL CON CARBÓN ACTIVO	170
5.4. <u>DISCUSIÓN</u>	177
5.4.1. EL CARBÓN ACTIVO COMO SUSTITUTO DEL COQUE DE PETRÓLEO	177
5.4.2. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO DE ETAP COMO MATERIA PRIMA	178
5.5. <u>CONCLUSIONES</u>	185
5.6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	186
 Capítulo 6. LODOS DE EDAR DE VIC	
6. LODOS DE EDAR DE VIC	193
6.1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	193
6.2. <u>EXPERIMENTAL</u>	194
6.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE EDAR DE VIC	194

6.2.2. LODO VIC COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	195
6.3. <u>RESULTADOS</u>	196
6.3.1. CARACTERIZACIÓN	196
6.3.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	196
6.3.1.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA	196
6.3.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	197
6.3.1.4. COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	199
6.3.1.5. CURVA GRANULOMÉTRICA.....	201
6.3.1.6. SUPERFICIE ESPECÍFICA BET	201
6.3.1.7. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	202
6.3.1.8. IMPACTO AMBIENTAL DEL LODO DE VIC.....	204
6.3.2. LODO VIC COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	205
6.3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE REFERENCIA Y CON LODO	205
6.3.2.2. CLINKERIZACIÓN DE LOS CRUDOS	206
6.3.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CLÍNKERES DE REFERENCIA Y CON LODO	206
6.3.2.4. VARIACIÓN DE ELEMENTOS MINORITARIOS EN LA CLINKERIZACIÓN	213
6.4. <u>DISCUSIÓN</u>	213
6.4.1. CARACTERÍSTICAS DEL LODO VIC	213
6.4.2. EL LODO COMO MATERIA PRIMA	214
6.5. <u>CONCLUSIONES</u>	217
6.6. <u>BBLIOGRAFÍA</u>	218

Capítulo 7. LODOS DE EDAR CON ÓXIDO CÁLCICO (PRODUCTO NEUTRAL)

7. LODOS DE EDAR CON CaO (PRODUCTO NEUTRAL)	223
7.1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	223
7.2. <u>EXPERIMENTAL</u>	224
7.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE EDAR CON CaO (PRODUCTO NEUTRAL)	224
7.2.2. PRODUCTO NEUTRAL COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	225
7.2.3. PRUEBA INDUSTRIAL DE LODOS DE EDAR TRATADOS CON CAL	226
7.3. <u>RESULTADOS</u>	226
7.3.1. CARACTERIZACIÓN	226
7.3.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PRODUCTO NEUTRAL	226
7.3.1.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA	227
7.3.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	227
7.3.1.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	229
7.3.1.5. ESTABILIDAD DEL PRODUCTO NEUTRAL FRENTE AL CO ₂	232
7.3.1.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	234
7.3.1.6.1. <u>Curvas granulométricas</u>	234
7.3.1.6.2. <u>Peso específico</u>	235
7.3.2. PRODUCTO NEUTRAL COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER	235
7.4. <u>DISCUSIÓN</u>	244
7.5. <u>CONCLUSIONES</u>	246
7.6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	247

Capítulo 8. CONCLUSIONES FINALES

8. CONCLUSIONES FINALES	253
--------------------------------------	------------

ANEXOS

ANEXOS	259
---------------------	------------

ARTÍCULOS

ARTÍCULOS	289
------------------------	------------

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

La política en materia de residuos trata de reducir al mínimo los efectos negativos de la generación y gestión de residuos para la salud humana y el medio ambiente. También se debe reducir el uso de los recursos naturales y favorecer la aplicación de la jerarquía de residuos. Para ello el orden que hay que seguir es:

- 1) Prevención y minimización de los residuos y de su peligrosidad.
- 2) Reutilización de los residuos.
- 3) Reciclaje y otras formas de valorización de los residuos.
- 4) Valorización energética de los residuos.
- 5) Disposición del desecho (vertedero e incineración).

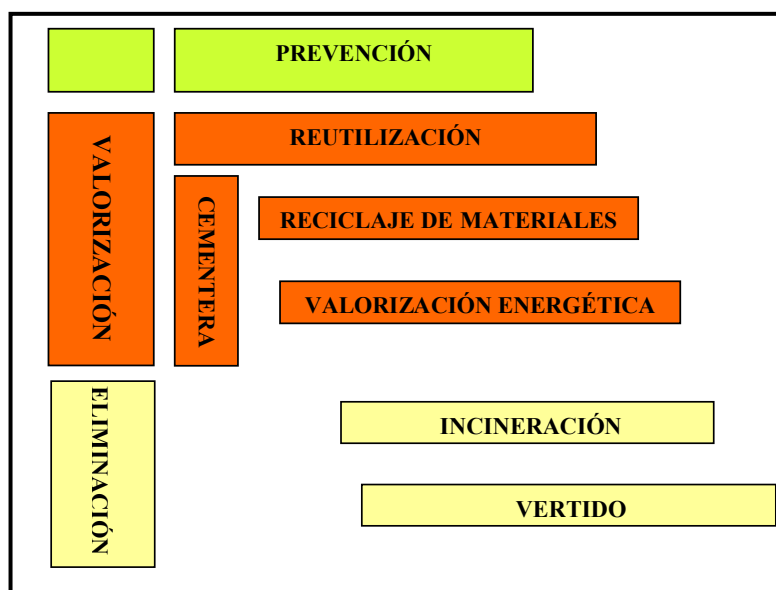


Figura 1. Jerarquía de la gestión de residuos [1].

En esta tesis se pretende conocer y caracterizar los residuos que se generan en el ciclo urbano del agua y estudiar su posible reutilización en las distintas fases del proceso de fabricación del cemento Portland, con el fin de valorizar el residuo.

Los estudios se han realizado sobre residuos de plantas potabilizadoras y depuradoras en el entorno de Barcelona, pero son extrapolables a otros residuos de otras localidades.

1.2. PLANTA DE SANT JOAN DESPÍ (BARCELONA): PROCESO DE POTABILIZACIÓN Y RESIDUOS PRODUCIDOS

1.2.1. INTRODUCCIÓN

La Planta tiene una *capacidad de tratamiento* de 6 m³/s y puede captar agua superficial del río Llobregat o agua subterránea de su acuífero. Suelen captar lo máximo del río, a través de unos tragantes a lo ancho del río, con rejas de 2-5 cm, y posterior regulación mediante esclusas, antes de entrar en la ETAP hacia los pozos desarenizadores y se complementa con agua tomada de la red de pozos de acuíferos que hay repartidos por la cuenca (un acuífero importante está muy próximo, en Cornellá).

El proceso de tratamiento está constituido por diferentes fases u operaciones unitarias que se describen a continuación, siguiendo el flujo del agua a través de la estación.

El esquema funcional de la planta es el siguiente:

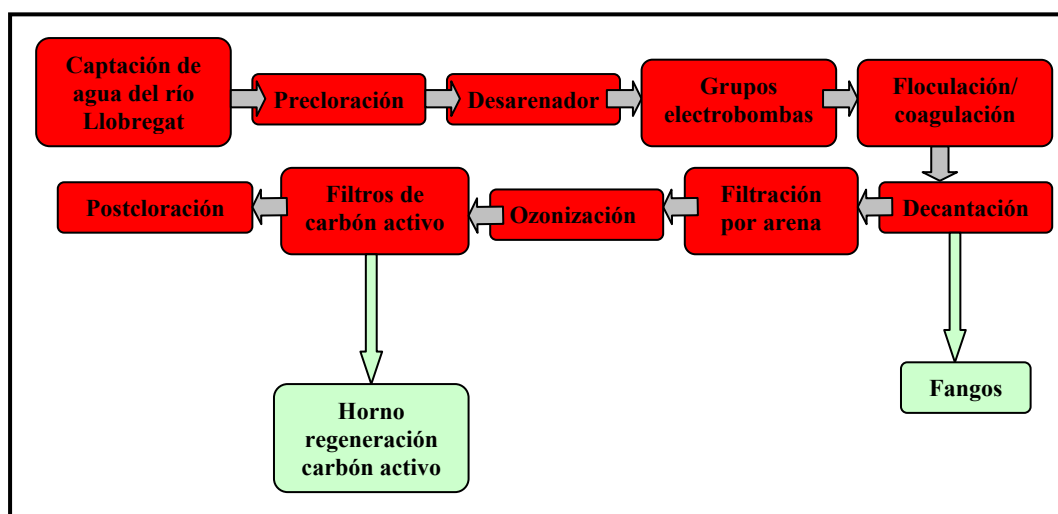


Figura 2. Esquema del tratamiento de potabilización de agua de la ETAP de Sant Joan Despí [2].



1.2.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso de potabilización llevado a cabo en la ETAP de Sant Joan Despí se puede resumir en: pretratamiento y postratamiento.

1.2.2.1. PRETRATAMIENTO

1.2.2.1.1. Captación

El proceso comienza con el acopio del agua del río Llobregat mediante unas rejillas de captación formadas por un conjunto de barras paralelas de hormigón armado, la parte superior de las cuales queda a nivel del lecho del río. Estas rejillas tienen un espaciado de 2 cm para evitar la entrada a la planta de elementos no deseados. Bajo las rejillas hay una galería de sección variable para conducir el agua captada hacia las cámaras desarenadoras. A la entrada de estas cámaras puede dosificarse permanganato potásico, reactivo que actúa

como oxidante de compuestos orgánicos e inorgánicos y que favorece la floculación y decantación posterior.

Tanto las rejas como la separación entre barras y las secciones de la galería de conducción, han sido diseñadas para evitar la sedimentación de las partículas menores de 8 mm que atraviesen dichas rejas.

Las características de las rejas son las mostradas en la **Tabla 1**:

CARACTERÍSTICAS DE LAS REJAS	
<i>Anchura de las barras</i>	<i>159 mm</i>
<i>Separación</i>	<i>8 mm</i>
<i>Anchura de la galería</i>	<i>2 m</i>
<i>Primera sección de la galería bajo la reja(rectangular)</i>	<i>0,2X2</i>
<i>Última sección de la galería bajo la reja(rectangular)</i>	<i>1,2X2</i>
<i>Longitud de la zona de reja</i>	<i>22,5 m</i>
<i>Numero de rejas</i>	<i>6</i>
<i>Caudal de la galería</i>	<i>3,3 m³/s</i>

Al pie de la captación de río hay instalado un medidor de caudal de ultrasonidos que da el caudal instantáneo del río, y al final del tramo exterior de las galerías por donde entra el agua, hay situadas las seis compuertas de captación, una por cada galería. Estas permitirán, en caso de ser necesario, aislar la planta de posibles riadas o incluso cortar el paso al agua en condiciones deficientes.

El pretratamiento de la ETAP está formado por dos centrales. Las cuatro primeras compuertas de captación alimentan la Central I y las dos restantes, la Central II.

1.2.2.1.2. Desarenización

El agua captada del río o de los pozos de extracción, es conducida a unos pozos desarenizadores para retirar la arena gruesa o gravas que puedan haber entrado en la galería de captación. Se produce un ensanchamiento de la sección del canal de conducción justo antes del primer bombeo. Este aumento de la sección del paso del agua produce una pérdida de velocidad que favorece la sedimentación de las arenas en suspensión en las cámaras desarenadoras. La producción de arena es escasa, aproximadamente 1 t/día y se envía a vertedero, pero podría ser aprovechada como materia prima alternativa en la cementera. Las arenas acumuladas se extraen de las cámaras mediante unas dragas.

1.2.2.1.3. Precloración

A la salida de los pozos de desarenización el agua es clorada, con cloro gas y/o con dióxido de cloro. La mayor ventaja que presenta el tratamiento con dióxido de cloro respecto al cloro molecular es la disminución en la concentración de trihalometanos en el agua tratada, lo que justifica su utilización. Con ello se pretende una primera desinfección con destrucción de materia orgánica. Se le añade cloro al agua para eliminar amoníaco y para evitar la formación de algas. Debido a la poca estabilidad del dióxido de cloro, éste es fabricado en la misma ETAP. Lo forman agua clorada procedente de la Sala de cloración de la Central I y clorito sódico impulsado por las bombas que aspiran los tanques de almacenamiento existentes.



En la estación de tratamiento hay tres instalaciones de cloración con diez aparatos cloradores, adecuados para realizar tanto la precloración como la postcloración final del tratamiento. La capacidad máxima es de 600 kg / h de cloro.

1.2.2.1.4. Coagulación y Decantación

Seguidamente el agua es tratada con productos químicos coaguladores para retirar la materia orgánica destruida durante la cloración. La materia sólida en suspensión que arrastra el agua está constituida básicamente por arcillas y partículas coloidales. Estas últimas, no pueden sedimentar sin la acción de un reactivo coagulante (sales de aluminio), que neutralice la carga eléctrica de estas partículas y forme un precipitado. Para aumentar su velocidad de sedimentación se suele añadir otros productos coagulantes de la floculación (polielectrólitos catiónicos). En esta planta se utilizan productos de la empresa Kemira: SAL H-40 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), PD-140 (copolímero de cloruro de dialmetilamonio) y Alba 18 (policloruro básico de aluminio). Regulan el pH, si es necesario, con H_2SO_4 o NaOH .

El agua pasa por una batería de piscinas, circulando a baja velocidad, y depositándose o decantándose un lodo, que es retenido por filtros de arena, para concentrar el lodo y dejar el agua lo más transparente posible. Estos filtros de arena disponen de purgas de fondo, para lavarse y regenerarlos circulando agua a contracorriente, la cual es vertida a la entrada de la ETAP. Están instalados otros tipos de decantadores, con láminas de acero inoxidable

inclinadas, tienen una eficacia 20 veces superior a las piscinas tradicionales y es la instalación que más espacio ocupa en una ETAP.

1.2.2.2. POSTRATAMIENTO

1.2.2.2.1. Ozonización

El agua filtrada que sale de las piscinas se eleva, mediante unos tornillos de Arquímedes, hasta una sala donde se somete a ozonización, como tratamiento biológico, en lugar de la cloración, como oxidante y desinfectante, para la destrucción de la materia orgánica residual. El tratamiento bacteriológico del agua mediante cloración puede dar lugar a productos trihaloclorados (de Cl, Br, I) de naturaleza cancerígena, que no quedarían fijados en el proceso de filtración, y cuyo contenido en el agua debe ser evitado o minimizado. El ozono reduce las largas cadenas de material orgánico a otras más pequeñas, que posteriormente son coaguladas y el lodo es eliminado del agua. El ozono (O_3) es tres veces más eficaz que el cloro pero mucho más caro. El ozono al ser un producto inestable, no hay tanques en la Planta que lo contengan, debe producirse junto al lugar de empleo, justo encima de la zona en la que el agua es ozonizada burbujeando el ozono desde el fondo del depósito.

Inicialmente el ozono se producía a partir de aire al que se le hacía saltar un arco voltaico de unos 12000 V. Actualmente se parte de oxígeno en vez de aire, para reducir el tamaño de la instalación y aumentar la eficacia del proceso de producción de ozono. Hay que tener mucho cuidado y evitar fugas por el material o por las juntas. Disponen de dos unidades que producen cada una 20 kg O_3 /h y otras dos que producen cada una 60 kg O_3 /h.

El O_3 burbujeado en el agua y no adsorbido por ésta, es captado y destruido, mediante una combustión con catalizador, para evitar su salida a la atmósfera. El O_3 contaminaría el medio ambiente y podría producir cáncer cutáneo.

El agua ozonizada a continuación se decanta y filtra, para eliminar la materia orgánica en forma de coágulos o lodos, en filtros de arena y carbón activo. El agua pasa a continuación a grandes depósitos, de unos 20.000 m³, cerrados y a oscuras, para evitar la entrada de polvo y materia orgánica y la formación de algas.

El agua con origen del río Llobregat, tanto si es superficial como subterránea, en general no satisface las exigencias organolépticas requeridas. Éste agua, tanto por su contenido de materia orgánica, como por el importante contenido en bromuros, procedentes de los residuos de explotación de las minas de potasa, genera a su vez, al ser tratada con cloro para su desinfección, subproductos conocidos como trihalometanos, que el *Real Decreto 140/03 (ANEXO 1.1)* regula con notable exigencia. Así a partir del año 2004 la concentración debía de ser inferior a 150 µg/l y a partir del año 2009 la concentración tiene que ser inferior a 100 µg/l. Por ello se realiza la instalación de *Tratamiento del agua por Ósmosis Inversa* en la ETAP.

En estas instalaciones se produce el tratamiento por ultrafiltración y ósmosis inversa de un caudal nominal de agua de 2,78 m³/s, alcanzándose un caudal de agua producto de 2,38 m³/s, éste una vez mezclado con el resto del caudal actualmente tratado en la ETAP existente (≈ 50%), es capaz de producir un caudal final que garantiza la calidad de agua requerida según el RD mencionado.

1.2.2.2.2. Filtración por carbón activo granular

El agua procedente de las cámaras de ozonización alcanza los filtros por cuatro tuberías que desembocan en unos canales perimetrales que reparten los caudales en cada filtro a través de válvulas de compuerta. Todos los filtros funcionan en paralelo. Se suelen efectuar varios filtrados. El filtro se satura por la retención de materia orgánica y disminuye su rendimiento lo que obliga a lavarlos periódicamente a contracorriente.

Se utilizan bacterias para reducir el contenido en nitrógeno en el agua, y éstas son retenidas con los lodos fijados por estos filtros. Además, el nitrógeno amoniacal consume cloro, reduciendo el contenido en cloro residual que debe poseer toda agua potable. El tratamiento de agua por ósmosis inversa en esta ETAP reduce también el contenido en nitrógeno amoniacal.

Los filtros de carbón activo granular son prácticamente idénticos a los filtros de arena y, en lugar de las diferentes capas de grava y arena contienen entre 1,30 y 1,50 metros de carbón.

Tabla 2. Características de los filtros de carbón.

CARACTERÍSTICAS DE LOS FILTROS DE CARBÓN	
<i>Superficie total filtrante</i>	<i>2000 m²</i>
<i>Número de filtros (dobles)</i>	<i>20</i>
<i>Superficie de cada filtro 2X50</i>	<i>100 m²</i>
<i>Velocidad de filtración con el caudal máximo de 6 m³/s</i>	<i>10,8 m/h</i>

La filtración por carbón activo realiza tres funciones:

1. Retención mecánica similar a la que hace un filtro de arena.
2. Adsorción de compuestos como virus, materias orgánicas, etc. (debido a la alta porosidad del carbón activo).
3. Digestión de la materia orgánica por parte de bacterias que viven en el interior del carbón activo.

La recogida del agua filtrada se hace mediante un fondo de colectores ramificados y perforados, a través de los cuales además de captar el agua se puede proyectar agua y aire para el lavado de los filtros en contracorriente.

El régimen de lavado de los filtros de carbón es un poco diferente al del filtro de arena. En régimen normal se lavan 4 filtros durante el día y 4 más durante la noche. De ésta manera se lavan los filtros una vez cada tres días. Por otra parte el carbón de los filtros necesita ser regenerado. Esta regeneración se lleva a cabo en los hornos de regeneración de carbón de la planta y estos hornos también pueden regenerar carbón de otras industrias.

La presencia en el agua a tratar de ciertos contaminantes puede reducir más rápidamente la actividad del carbón activo. Por ello se observa periódicamente el cauce del río, para observar posibles vertidos incontrolados, especialmente por parte de industrias.

1.2.2.2.3. Almacenamiento y última cloración

La administración exige una posterior cloración para garantizar ente 0,2 y 0,8 ppm de cloro en el agua potable, lo que obliga a controlar su contenido y a efectuar una cloración final del agua a la salida hacia sus depósitos de distribución que se encuentran junto a las

distintas zonas de suministro. Con esta última cloración se busca mantener un cloro residual en el agua para asegurar la buena calidad de ésta hasta que sea consumida.

1.2.2.2.4. Distribución

De la ETAP salen macrotuberías de 1,5-2,0 m de diámetro, de fundición gris las más antiguas y de fundición dúctil las más recientes, o de hormigón con una chapa de acero en el medio (de tuberías Bonna). Suministran agua desde cota 0 a cotas 500, con presiones en tubería de 3 a 6 kg/cm², pero pueden llegar a los 10 kg/cm². A más presión, mayor caudal de pérdida de agua si la tubería tiene fugas.

Existen muchos depósitos (de 1.000 a 100.000 m³), en lugares elevados, para permitir la distribución de agua por gravedad. El consumo está garantizado por un período de unas 3–4 horas (en el Canal de Isabel II, en Madrid, dicho tiempo alcanza las 6 horas). Por ello se pretende ir siempre con la ETAP a máximo rendimiento.

El agua de salida de los depósitos se comprueba que posea más de 0,8 ppm de cloro residual, y en caso contrario se efectúa una nueva cloración. El cloro residual disminuye a medida que transcurre el tiempo. Si los depósitos están llenos, el agua tratada por la ETAP va a rellenar los acuíferos cercanos.

1.2.3. RESIDUOS DE LA POTABILIZACIÓN:

1.2.3.1. LODOS

Los lodos producidos en la Planta de Tratamiento de agua, tienen diferentes concentraciones de materia seca según cuál sea su procedencia. El producido en la purga de decantadores, unos 6.600 m³ diarios, tiene una concentración de materia seca de entre 3,5 y 5 g / l. Estos valores variarán en función del caudal de agua tratado y de la turbidez del agua cruda del río. El fango que proviene del lavado de filtros de arena, unos 9.900 m³ diarios, tiene una concentración de materia seca de entre 0,3 y 0,5 g / l. Por tanto, el volumen de producción medio diaria de lodos es de unos 17.000 m³, capacidad para la que ha sido dimensionada la planta de tratamiento de lodos.

El objeto de esta Planta fue el cumplimiento de la norma RD 849/86 (*Real Decreto 849/86, del 11 de abril, de aprobación del Reglamento del Dominio Público Hidráulico*) que fija el límite de materia en suspensión de los vertidos en 80 mg / l.

1.2.3.1.1. El secado de lodos ETAP por atomización

En esta Tesis se utilizan lodos secados por un nuevo proceso, que describiremos a continuación. En la **Figura 3** se muestra el proceso de gestión de los fangos (lodos) implantado en la ETAP de Aguas de Barcelona situada en **Sant Joan Despí**. La línea de tratamiento está compuesta por las etapas siguientes: Recogida y almacenaje de los fangos, impulsión a espesamiento, espesamiento, almacenaje de fangos espesados, impulsión a deshidratación, deshidratación, secado por atomización y almacenaje final. A medida que los residuos van atravesando las correspondientes etapas, su concentración va aumentando y su humedad disminuyendo, a la vez que se van depurando todos los elementos indeseables que llegan con el fango. Completan la línea de tratamiento las instalaciones de dosificación de coagulante y polielectrolito necesarias para el proceso [3].

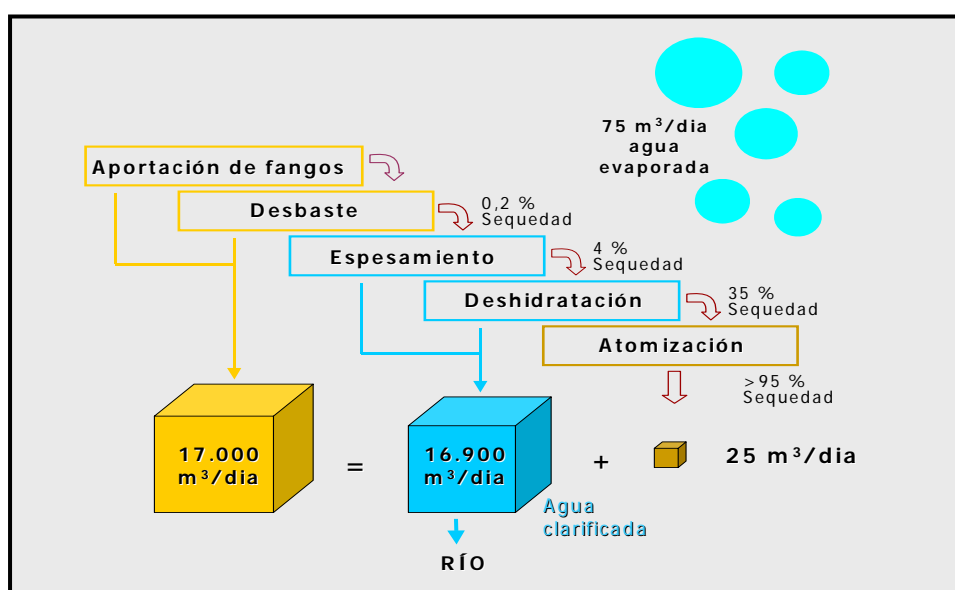
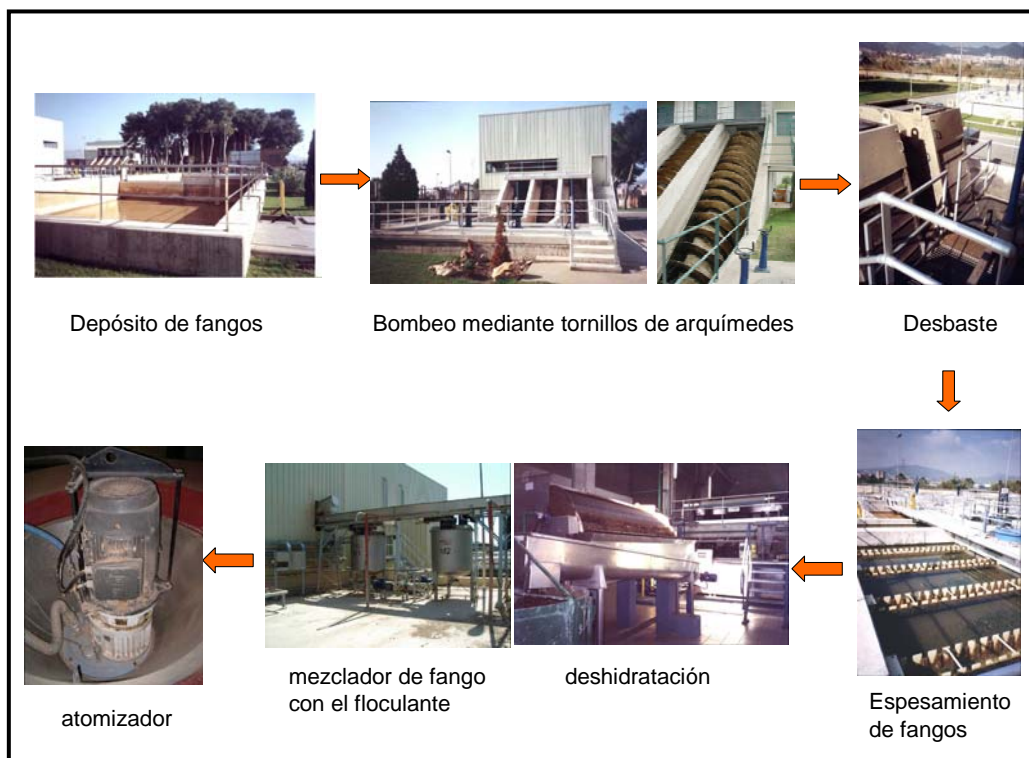


Figura 3. Descripción del proceso de espesamiento, secado y deshidratación.



La finalidad del tratamiento es pasar de un producto que entra con una sequedad del 0,2 % a una sequedad final del 95 %. En el espesamiento, punto donde se separa el agua clarificada ($16.000 \text{ m}^3 / \text{día}$) y el fango ($1.000 \text{ m}^3 / \text{día}$), el producto adquiere una sequedad aproximada del 4 %. En la deshidratación, los decantadores centrífugos vuelven a hacer una separación de $900 \text{ m}^3 / \text{día}$ de sobrenadante, con una concentración menor de $80 \text{ mg} / \text{l}$ y $100 \text{ m}^3 / \text{día}$ de fango con una sequedad que varía entre el 20 y el 35 %. La fluidización tiene por objetivo homogeneizar el producto. Finalmente, en la etapa de atomización, con capacidad de evaporación de $3.000 \text{ kg} / \text{h}$, se producen 30 toneladas diarias de fango atomizado, con un sequedad del 95 %.

La instalación de **atomización** está situada en un edificio al lado de la planta de lodos. Consta de tres plantas (**Figura 4**) donde están repartidos los diferentes equipos que forman parte del sistema y que son:

- 1- Sistema de alimentación mediante bomba mono regulada por un variador de frecuencia.

- 2- Instalación de atomización, compuesta por un atomizador centrífugo, un rodete atomizador resistente a la abrasión, un ventilador de enfriamiento y un sistema de agua de seguridad.
- 3- Sistema de aire caliente provisto de filtro, válvula antirretorno y ventilador de impulsión.
- 4- Cámara de secado con dispersor de aire caliente tipo techo, de acero inoxidable, y cámara con cono de 60°.
- 5- Sistema de salida de aire de cámara, que incluye un ciclón de alta eficacia de acero inoxidable, una válvula antirretorno, un ventilador de aspiración y un lavador vía húmeda.
- 6- Un sistema de descarga del producto, mediante válvula rotativa debajo del atomizador y debajo del ciclón.
- 7- Sistema de control e instrumentación para asegurar unas propiedades constantes del producto.

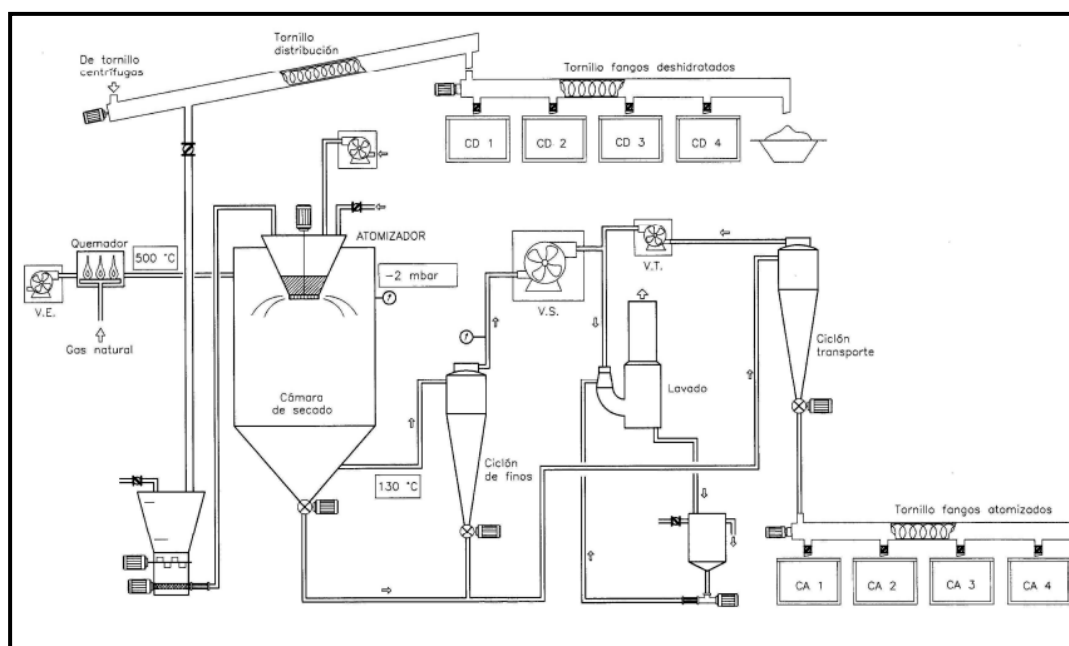


Figura 4. Esquema de la instalación de secado por atomización.

Globalmente lo que hace la planta de atomización es mezclar en un ciclón fango deshidratado y fluidizado con aire caliente. En el intercambio, el fango pierde gran parte de su humedad que queda suspendida en forma de vapor de agua.

La atomización del fango se realiza con un atomizador rotativo, el calentamiento del aire que se mezclará con el fango se hace con gas natural, la recuperación del producto se produce en un ciclón y su descarga para poder ser transportado, se realiza con unas válvulas rotativas.

La temperatura máxima del aire de entrada al ciclón es de 500° C y la temperatura de salida puede oscilar entre 110 y 150° C. Por otra parte, la máxima capacidad de transporte de producto son 1.210 kg / h.

Si no funciona correctamente el atomizador – secador, el fango sale con una humedad elevada, y se destina mediante vises a otros contenedores, para su posterior envío a vertedero.

El fango atomizado obtenido de este proceso es transportado a contenedores exteriores, el aire del proceso (aire caliente con alto contenido de vapor de agua y partículas de fango en polvo) es tratado para poder ser emitido a la atmósfera sin perjudicar el medio ambiente.

El sistema de transporte se hace por vacío, a través de aire atmosférico y hay una recuperación de producto a través de un segundo ciclón que se vuelve a descargar a través de válvulas rotativas. La descarga del aire de transporte se hace hacia un lavador húmedo (Scrubber).

Los objetivos perseguidos con la implantación del sistema de atomización han sido:

- ✚ La valorización de los fangos generados en las estaciones de tratamiento, mediante su inclusión como materia prima en nuevos procesos industriales.
- ✚ La preservación de espacios naturales evitando su destino final en vertedero.
- ✚ La reducción de los espacios destinados al almacenamiento de dichos residuos en planta, así como el ahorro sustancial en el transporte.

- ✚ Se han realizado estudios para la utilización de estos fangos como materia prima en la industria cerámica [4], sin embargo los resultados demostraron la falta de adecuación de los mismos para tal fin; así la materia orgánica no se combustionaba y dejaba puntos negros de carbón en las piezas lo que las invalidaba.
- ✚ En esta Tesis se va a estudiar la posible valorización de los fangos atomizados a través de la industria del cemento, ya sea como adición al mismo, ya como materia prima en la elaboración de crudos de cemento.

1.2.3.2. CARBÓN ACTIVO

El carbón activo es un sólido que tiene dos propiedades muy importantes en el tratamiento de agua:

- 1- Atrapa contaminantes orgánicos
- 2- Destruye el cloro libre residual

Por ello, prácticamente todas las industrias que requieren agua potable, utilizan como uno de los procesos básicos de purificación el carbón activo.

El carbón activo periódicamente se somete a tratamiento térmico de regeneración para destruir la materia orgánica en él atrapada. Se trata en un horno rotativo a unos 500-600° C con gas natural. En dicha operación se consume también un pequeño porcentaje de dicho carbón activo (del 10 al 20 %), que llega a incandescencia si bien no se quema. Dicha operación se hace cada medio año, y después de unos 2 años de funcionamiento se considera como inutilizable y se envía a un vertedero.

El carbón que se utiliza normalmente para la potabilizadora de agua es de tipo mineral. En la potabilizadora de San Joan Despí se utiliza de los siguientes tipos:

- ROW 08 de NORIT
- F400 de CHEMVIRON

El carbón activo agotado podría ser utilizado en la industria cementera como combustible (6.600 Kcal/Kg PCS) en el proceso de clinkerización. Las cenizas del carbón activo, quedarían incorporadas en la estructura del clinker y el efecto sobre la composición química y mineralógica habría de ser estudiado.

1.2.3.3. ARENAS

La producción de arena procedente de pozos desarenadores es escasa, no superando habitualmente 1 t/día. Se envía a vertedero, pero podría ser aprovechada como materia prima alternativa por una cementera.

En el proceso de fabricación del clínker de cemento Pórtland se utiliza caliza (fuente principal de CaO), arcilla (fuente principal de Al_2O_3 , SiO_2 y Fe_2O_3), mineral de hierro (como corrector del módulo fundente (M_F) = $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$), arena (como corrector del contenido en SiO_2) y combustible.

Estos materiales se pueden sustituir por otros que contengan mayoritariamente estos mismos elementos, como es el caso de las arenas.

1.2.4. PRODUCCIÓN

La producción de fango atomizado oscila en función de la turbidez del agua que baja por el río, y por lo tanto de las lluvias. El promedio anual es de 3.500 toneladas (Tm) de fango atomizado si bien en el año 2006 fue de 4.500 Tm y en el **2009 de casi 3.800 Tm**.

El carbón activo agotado en el proceso de adsorción para depurar el agua potable, en las plantas que gestiona Agbar, tiene una producción de 5000 Tm/año (España) y en el resto de planta potabilizadoras de España es de 8.400 Tm/año [5].

Las arenas que es un material que se recoge en el decantador primario, en las plantas que gestiona Agbar tienen una producción de 423 Tm/año (España) y en el resto de plantas potabilizadoras de España es de 2.200 Tm/año [5].

1.3. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES: PROCESOS

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) recogen el agua residual de una población o de una industria y, después de una serie de procesos físicos, químicos y/o biológicos (eliminando así la materia en suspensión y las sustancias coloidales y disueltas) la devuelven a un cauce receptor (río, embalse, mar...).

Las sustancias contaminantes que pueden aparecer en las aguas residuales son: Arenas, grasas y aceites, proteínas, carbohidratos, nitrógeno, fósforo y agentes patógenos.

El funcionamiento de la depuración de agua se divide en dos partes:

- 1-Línea de agua
- 2-Línea de fangos.

El esquema funcional de la EDAR se muestra en la **Figura 5**:

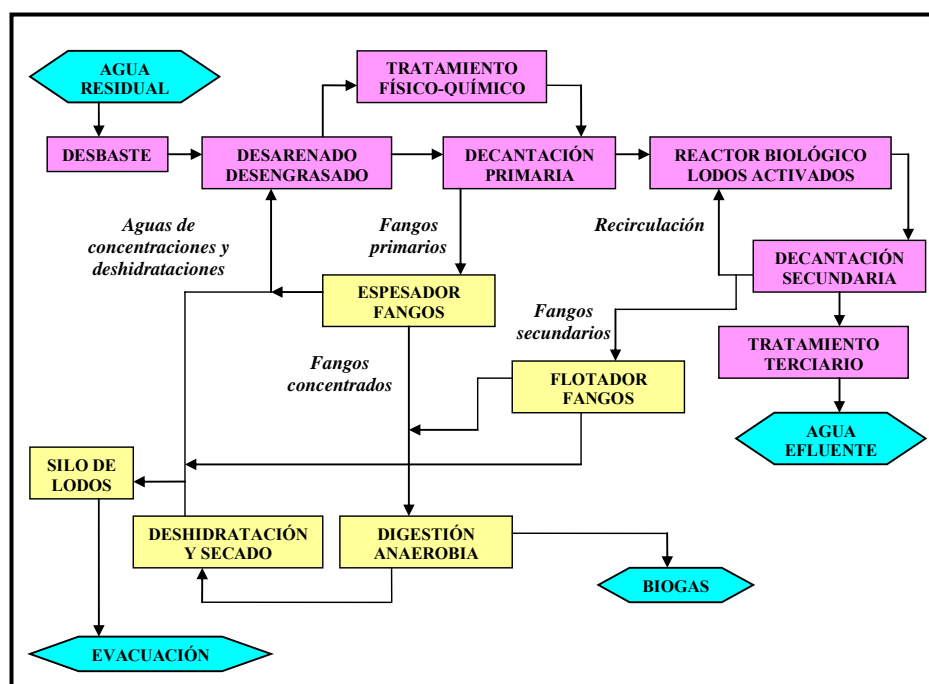


Figura 5. Esquema del tratamiento de depuración de agua [6].

1.3.1. LÍNEA DE AGUA

1.3.1.1. PRETRATAMIENTO

Consiste en la eliminación de todos aquellos elementos de gran tamaño y alta densidad contenidos en el agua residual. Para ello se realizan los siguientes procesos:

- **Desbaste o retención:** El agua atraviesa unas rejillas de diferentes tamaños de malla para retener los materiales más voluminosos.

- **Desarenado:** Sistema de circulación del agua por cámaras a una velocidad controlada para provocar la sedimentación de arenas y gravas en el fondo del depósito denominado desarenador. Posteriormente se eliminarán.
- **Desengrasado:** Consiste en la eliminación de grasas, aceites y otros materiales flotantes como pelos o fibras.

1.3.1.2. TRATAMIENTO PRIMARIO

Consiste en la eliminación de la materia en suspensión sedimentable que no ha sido retenida en el pretratamiento, usando tratamientos físicos y físico-químicos.

- ✚ Se produce la decantación en los decantadores primarios mediante mecanismos de arrastre y extracción de grasas y fangos. Las partículas se depositan en el fango y con ellas se ven arrastradas bacterias.
- ✚ Se complementarán con procesos de floculación que consiste en la unión o aglutinación de las partículas suspendidas en un líquido para formar “flóculos”. Puede favorecerse con la unión de agentes químicos (coagulantes) por lo que se hablará de coagulación.
- ✚ Finalmente, se procede a la neutralización o ajuste de pH.

1.3.1.3. TRATAMIENTO SECUNDARIO

El tratamiento secundario o biológico se encarga de reducir, a través de una serie de procesos, la carga orgánica, presente en las aguas residuales, que el tratamiento primario no ha sido capaz de eliminar.

Los procesos biológicos empleados son:




- **Procesos anóxicos:** Se llevan a cabo mediante una serie de reacciones de digestión y fermentación que llevan a cabo diferentes especies bacterianas. Este tipo de descomposición se emplea en el tratamiento de materia orgánica insoluble. Los principales productos de este tratamiento son metano y monóxido de carbono.

- **Procesos aeróbicos:** Se produce la descomposición, realizada por bacterias aeróbicas, de la materia orgánica hasta formas estables.

Existen otros procesos biológicos aerobios, como el filtro de goteo, el fango activado y el estanque de estabilización o laguna.

1.3.1.4. TRATAMIENTO Terciario

El tratamiento terciario de aguas residuales consiste en eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos, mediante:

-  **Electrodialisis**
-  **Ósmosis inversa**
-  **Intercambio iónico**

Y para eliminar la mayor cantidad posible de virus y bacterias presentes en las aguas residuales al igual que los olores y sabores, existen tres métodos de desinfección que son: **Cloración**, **ozonización** y el uso de **radiación ultravioleta**, las tres consiguen llegar a un nivel óptimo de calidad del agua. El agua así tratada va al río.

1.3.2. LÍNEA DE FANGOS O LODOS

Las dos fuentes principales de producción de fangos son el tratamiento primario y el secundario. Los sólidos sedimentados retirados del fondo de los decantadores primarios y secundarios son, en realidad, una mezcla acuosa de color y olor característicos llamada *fango fresco*. Y presentan las siguientes características:

- Gran cantidad de agua (95-99 %), por lo que ocupan un volumen importante y son de difícil manipulación.
- Gran cantidad de materia orgánica, por lo que entran fácilmente en descomposición (putrefacción), produciendo malos olores.
- Gran cantidad de organismos patógenos, causantes de enfermedades.

Todo ello hace que deban tratarse con sumo cuidado y en su tratamiento deben darse tres fases, encaminadas a reducir al máximo los problemas anteriormente citados:

- 1- Reducción del agua presente en los fangos para evitar el manejo de grandes volúmenes.
- 2- Estabilización de la materia orgánica para evitar problemas de fermentación y putrefacción.
- 3- Conseguir una textura adecuada para que resulten manejables y transportables.

Las etapas que se llevan a cabo en una línea de fangos de una estación depuradora son:

1.3.2.1. ESPESAMIENTO

Una vez separados los fangos del agua residual, se espesan para conducirlos a vertedero o digestión. Por ello, se incrementa la concentración de sólidos (hasta un valor cercano al 7 % SS) utilizando procesos físicos como son el espesado por gravedad, espesado por flotación y la centrifugación. El agua sobrante se recircula al proceso de tratamiento del agua residual.

1.3.2.2. ESTABILIZACIÓN

Los lodos se estabilizan para reducir los patógenos, eliminar olores desagradables e inhibir, reducir o eliminar su potencial de putrefacción.

Existen tres métodos principales de estabilización de los lodos:

1.3.2.2.1. Digestión

Consiste en la mineralización de la materia orgánica y la concentración de los lodos producidos. El tiempo de retención de los fangos en la digestión es de 28 días a una temperatura de 32° C y puede ser aerobia o anaerobia, en ambos casos se obtiene: fango biológico.

1.3.2.2.2. Inertización básica

Consiste en la adición de compuestos básicos (principalmente cal) hasta llevar al lodo a un pH \approx 12. Con este tratamiento se consigue la muerte de la mayoría de microorganismos, evitando la putrefacción de los lodos, y eliminando la lixiviación de los metales pesados por lo que se facilita su depósito en vertederos.

1.3.2.2.3. Tratamiento por calor (térmicos)

Consiste en calentar los lodos a una temperatura entre 75 y 190° C y a una presión de 25 atm, consiguiendo una total esterilización y desodorización de los lodos [7].

1.3.2.3. DESHIDRATACIÓN Y SECADO

En la deshidratación se suprime parte del agua contenida en los fangos, para ello se utilizan medios mecánicos como son: centrífugas, filtros de banda, filtros de prensa,...etc. y el secado térmico es un proceso en el que se reduce el agua de adsorción y de constitución contenida en los fangos, por evaporación mediante la aportación de calor. De esta forma se logra disminuir la masa y el volumen del fango y obtener un producto (*peletizado o en polvo*) estable e higienizado, apto para su aplicación en el suelo con utilidades agrícolas, en depósito controlado o como fuente energética.

1.3.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS DE DEPURADORA

La composición de los lodos de depuradora depende de las características de las aguas residuales tratadas, ya que el contenido orgánico e inorgánico de cada vertido varía en función del tipo de población, de la época del año o del grado de industrialización de la zona.

Los parámetros de los lodos que se deben conocer antes de decidir la manera en la que se van a gestionar son: materia seca, materia orgánica, contenido de agua, pH, nitrógeno, fósforo, metales pesados (cadmio, cobre, níquel, plomo, zinc, mercurio y cromo) y ciertos compuestos orgánicos.

Los fangos procedentes de la decantación primaria son generalmente de consistencia limosa y de color marrón a gris, volviéndose sépticos (putrefactos) y dando mal olor con facilidad; mientras que los procedentes de la secundaria son de color marrón, relativamente ligeros y por estar bien aireados no suelen producir olores molestos. El lodo digerido tiene un color entre marrón oscuro y negro, y contiene cantidades relativamente elevadas de gas. El lodo digerido es menos putrescible que un lodo no digerido.

1.3.5. PRODUCCIÓN Y DESTINO DE LODOS DE DEPURADORAS

Los lodos tienen un contenido en sólidos que varía entre el 0,25 y el 12 % en peso, dependiendo de las operaciones y procesos de tratamiento [8].

La producción anual de lodos en la Unión Europea está entre 20-40 kg de materia seca por persona, con una producción superior a los 10 millones de toneladas en el año 2006 [9], para el caso de España la producción de lodos está en torno a 15-20 kg de materia seca por persona y año.

La **Tabla 3** muestra la evolución en la producción de lodos en distintos países de la Unión Europea durante el período (1996-2006) [10].

Tabla 3. Producción total de lodos de aguas residuales (1996-2006).
(miles de toneladas de materia seca)

PAÍS	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
<i>Rep.Checa</i>	178	176	186	198	207	205,6	211,4	180,1	178,8	171,9	175,4
<i>Francia</i>	---	814	971	---	---	954	---	---	1060	---	---
<i>Holanda</i>	368	359	358	372	346	358	365	353,2	353,7	359,1	372,7
<i>Austria</i>	---	216	212	---	315	---	323,1	---	304,6	---	254,6
<i>Polonia</i>	327	363	340	354	360	397,2	435,7	446,5	476,1	486,1	501,3
<i>Eslovaquia</i>	82,5	88,9	54,2	60,7	56,3	53,4	51,3	54,3	53,1	56,4	---
<i>Suecia</i>	---	---	221	221	220	220	220	220	210	210	210
<i>Reino Unido</i>	1078	1004	1058	---	---	1528	1544	1656	1721	1771	---

Se produce un incremento de la cantidad de lodos generada a lo largo del período 1996-2006 (**Tabla 3**). Este aumento ocurre sobre todo en el Reino Unido, donde la producción ha aumentado más de un 50 % en los últimos años y en países con economías emergentes como Polonia.

Este incremento se ha producido sobre todo, por la implantación por parte de todos y cada uno de los estados miembros de la Unión Europea de la *Directiva 91/271/CEE de saneamiento y depuración de aguas residuales (ANEXO 1.2)*, agudizando notablemente el problema de la gestión adecuada de los lodos de EDAR. Ello es debido a que esta Directiva ha obligado a prácticamente todas las aglomeraciones urbanas de la Unión Europea a dotarse antes del año 2005 de sistemas colectores que recojan sus aguas residuales urbanas y de estaciones depuradoras que las sometan a un tratamiento adecuado.

Se logra depurar una de las principales fuentes contaminantes de las aguas (los vertidos de aguas residuales) para generar mayores cantidades de fangos.

1.3.5.1. PRODUCCIÓN DE LODOS EN ESPAÑA

El proceso de depuración de aguas residuales produjo en el año 2008 en España 1,2 millones toneladas de materia seca [11]. Por otro lado, hay que añadir que, además, en España, esta cantidad casi se ha doblado desde el 1998, principalmente debido al incremento en el número de estaciones de depuración y a la capacidad de las mismas (Tabla 4).

Tabla 4. Producción de lodos de depuradora en España
(miles de toneladas de materia seca)

PAÍS	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
<i>España</i>	686	689	716	785	853	892	987	1012	1005	986	1065	1161	1177

La **Tabla 4** muestra que la producción de lodos de depuradoras en España ha mantenido un crecimiento constante en los últimos años [11]. En el año 2007, el crecimiento ha sido del 1,4 % (inferior al de otros años) y mientras que en el periodo 2000-2008 este crecimiento fue del 38 %.

Tabla 5. DESTINO DE LODOS DE INSTALACIONES DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES (1000 t de materia seca)

DESTINO	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
<i>Uso agrícola</i>	332,0	354,0	413,7	454,3	606,1	658,5	669,6	662,0	628,6	687,0	785,0	810,0
<i>Vertedero</i>	131,6	143,6	150,9	153,1	131,0	160,5	162,8	156,5	163,9	168,1	160,0	147,0
<i>Incineración</i>	20,0	33,5	33,5	70,2	54,8	68,9	76,8	39,2	39,7	41,1	41,0	44,0
<i>Otros usos</i>	205,2	185,0	186,7	176,0	100,4	99,4	103,0	147,6	154,0	168,8	175,0	176,0
TOTAL	688,8	716,2	784,9	853,5	892,2	987,2	1012,2	1005,3	986,1	1065,0	1161,0	1177,0

La gestión de estos lodos continúa contemplando el uso agrícola como la alternativa más utilizada también en 2008 (**Tabla 5**), siendo el destino del 68,8 % de los mismos con un aumento del 3,1 % respecto a 2007. Sin embargo, el depósito en vertedero presentó una reducción en su utilización del 7,7 % respecto al 2007, año en que también se redujo respecto a 2006. Por su parte, la incineración con recuperación de energía representó el 3,7 % en la distribución de la gestión de los lodos en 2008 con un aumento del 6,3 % sobre la cantidad incinerada en 2007 [11].

La *elevada humedad* con que llegan los lodos después de los procesos de depuración y *su posible actividad biológica* hace necesario someter a los lodos de EDAR a *nuevos procesos de secado térmico y a tratamientos físico-químicos con oxido de calcio*.

1.4. TRATAMIENTO DE LODOS EDAR POR SECADO TÉRMICO

1.4.1. INTRODUCCIÓN

El secado térmico es un proceso en el que se utiliza la energía calorífica para evaporar el agua o las sustancias volátiles que contiene un producto, se utiliza en muchos sectores (Tabla 6).

Tabla 6. Sectores en los que se utiliza el secado térmico [12].

SECTOR INDUSTRIAL	TECNOLOGÍA DE SECADO	MATERIAL SECADO
<i>Cementeras/áridos</i>	<i>Secadores rotativos</i>	<i>Minerales, carbón y coque de petróleo</i>
<i>Farmacéutico</i>	<i>Secado por pulverización (spray drying)</i>	<i>Sintetizados líquidos</i>
<i>Alimentario</i>	<i>Secado por pulverización</i>	<i>Leche y otros preparados en polvo</i>
<i>Químico</i>	<i>Secado por lecho fluido</i>	<i>Polímeros, conglomerados</i>
<i>Cerámico</i>	<i>Secado por pulverización</i>	<i>Suspensiones líquidas de cerámica</i>
<i>Pintura</i>	<i>Secado por pulverización</i>	<i>Pigmentos</i>

Las tecnologías existentes de secado térmico aplicado a lodos de depuradora se pueden dividir en dos grandes grupos:

- ✚ El secado directo es aquel en el que hay contacto directo entre el aire o gas caliente y el material que debe secarse. En este grupo, el mecanismo de transferencia de la energía calorífica es el de *convección*.
- ✚ El secado indirecto es aquel en el que el material que debe secarse y la fuente de calor para secarlo (aceite térmico, vapor de agua, agua caliente, etc.) están separados por un transmisor sólido, normalmente una chapa de hierro, de forma que tiene lugar una primera transferencia de calor entre la fuente de energía y la chapa, y de ésta última al producto que debe secarse. Así, en este grupo el mecanismo de transferencia de la energía calorífica es el de la *conducción*.

En la actualidad, existe otro grupo, **el mixto**, en el que el material que debe secarse está en contacto directo con el flujo de gas o de aire. Por lo tanto, hay una transferencia directa, pero también está en contacto con una superficie caliente que lo separa de otra fuente de calor. En este caso, el mecanismo de transferencia de la energía calorífica es el de *convección con el aire o gas* y el de *conducción con la chapa* [12].

Las instalaciones actuales de secado de lodos se pueden dividir en:

Tabla 7. Tecnologías de secado

TIPOS DE SECADO	TECNOLOGÍA	EJEMPLOS DE FABRICANTES
<i>Secado directo</i>	<i>Tambor rotativo</i>	<i>Andritz</i>
	<i>Secador de cinta</i>	<i>STC (Sistemas de Transferencia de Calor)</i>
	<i>Lecho Fluido</i>	<i>Andritz-Vatech</i>
<i>Secado indirecto</i>	<i>Secador vertical de discos o bandejas</i>	<i>Segher</i>
	<i>Secador horizontal de discos</i>	<i>Atlas-Stord</i>
<i>Secado mixto</i>	<i>Tambor rotativo con cilindro de doble pared calentado</i>	<i>VOMM</i>

Las ventajas del secado térmico como vía de tratamiento de lodos de depuradora son:

- Disminuyen el volumen del lodo que debe eliminarse, por tanto reducen los costes de transporte, de aplicación o manipulación y los espacios de almacenamiento.
- Producen un lodo prácticamente libre de patógenos y, por lo tanto, apto para la aplicación agrícola.
- El producto de secado adquiere las propiedades de un combustible y pueda utilizarse para sustituir combustibles fósiles tradicionales en la industria cementera o energética, y contribuir, de esta forma, a la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera.
- El calor residual de centrales generadoras de energía o procesos industriales con excedentes de potencia calorífica, pueden ser aprovechados en el secado térmico.

- Asimismo, el secado térmico es una etapa previa necesaria en tecnologías de aprovechamiento energético del lodo, como pueden ser la gasificación, la pirólisis o la misma incineración del lodo sin aportación externa de energía.

1.4.2. PLANTA DE SECADO TÉRMICO DE LODOS DE VIC

La planta de secado térmico de fangos esta ubicada en el mismo recinto de la EDAR de Vic. Esta depuradora genera aproximadamente 10.000 toneladas de materia seca anuales de lodos y la capacidad de tratamiento es de 40.000 toneladas de fango fresco.

Los lodos llegan con camión cisterna hasta las dos tolvas de entrada. El lodo recogido es enviado mediante tornillos elevadores a la tolva de dosificación. Al llegar a la planta de secado térmico, los lodos se secan mediante los equipos de Riera Nadeu, aplicando el sistema RINA-JET (**Figura 6**), que consiste en secado térmico en el que los lodos son introducidos en una corriente de aire caliente en una especie de “bucle”, ya que el secado mixto de tambores rotatorios (Vomm) [13] ya estaba implantado y no era viable la atomización para los lodos EDAR debido a las limitaciones que presentaba en cuanto a los criterios de seguridad.

Los **Turbo-secadores RINA-JET** emplean aire o gas inerte caliente a baja presión para crear un efecto de disgregación y circulación que produce una intensa acción de secado con un mínimo calentamiento del sólido.

Características del turbo-secado RINA-JET:

1. El producto a secar puede ser fluido o sólido húmedo disgregado.
2. Este sistema permite recircular el producto seco y se puede reducir mucho la diferencia de humedad entre el producto de entrada y de salida del secadero, así como la temperatura de secado.
3. Esto permite trabajar a temperaturas más bajas que las temperaturas mínimas de inflamación.
4. Sin embargo, el rendimiento energético de este sistema disminuye notablemente al disminuir la temperatura de secado: 880 Kcal/Kg H₂O a 500° C y 1978 Kcal/Kg H₂O a 225° C.

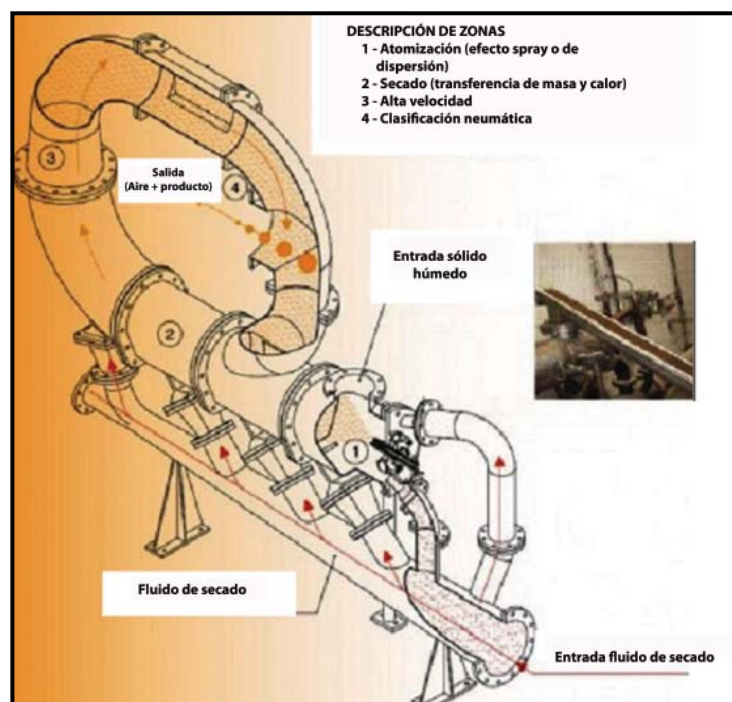


Figura 6. Esquema del secado térmico mediante el sistema RINA-JET [5].

Una vez tratado el lodo seco se recoge en el fondo de los ciclones a través de tornillos sin fin y se depositan en contenedores para ser transportados a su destino final (vertedero, cementera,...). A fin de evitar explosiones se limita el contenido de oxígeno en el aire caliente.

La instalación de secado térmico de fangos está dimensionada para poder tratar los lodos de la EDAR de Vic, Valle del Ges y otras EDAR que la Agencia Catalana del Agua [12] considere necesario.

1.5. TRATAMIENTO DE LODOS EDAR CON CaO. PRODUCCIÓN DE NEUTRAL

1.5.1. INTRODUCCIÓN

Una forma alternativa al secado térmico y que permite transformar el lodo EDAR en un polvo manejable la constituye el tratamiento de lodos EDAR con CaO.

La utilización de óxido cálcico para el tratamiento de fangos, es un método bastante utilizado [14-20], pero su utilización está limitada para pequeñas aplicaciones. La adición de suficiente cantidad de CaO ($\approx 20-30\%$) al lodo EDAR y su mezcla, promueve las reacciones de hidratación del CaO y de degradación de la materia orgánica, todas ellas exotérmicas, lo que promueve la evaporación de parte del agua y la fijación de la misma en el producto final como Ca(OH)_2 .

HERA-Alquimia Selecta ha desarrollado y homologado a nivel ambiental e industrial un sistema (Alximix) de tratamiento de lodos con diverso grado de humedad con cal, que permite, mediante la combinación de procesos de secado termomecánico con inertización fisicoquímica, transformar los lodos en un producto seco con forma de polvo (llamado Neutral) (Figura 7).

Este tratamiento se lleva a cabo en la planta piloto de Vacarisses, situada en las instalaciones del depósito controlado (vertedero) de Coll Cardús (Barcelona) y tiene capacidad para gestionar 30.000 toneladas /año de lodos EDAR.



Figura 7. Aspecto del lodo estabilizado con CaO (Neutral).

1.5.2. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN DE LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE LODOS

La planta se estructura en tres subsistemas principales (**Figura 8**):

- 1- El suministro y almacenamiento de lodos

2- Tratamiento de lodos y envío del producto

3- Tratamiento de gases

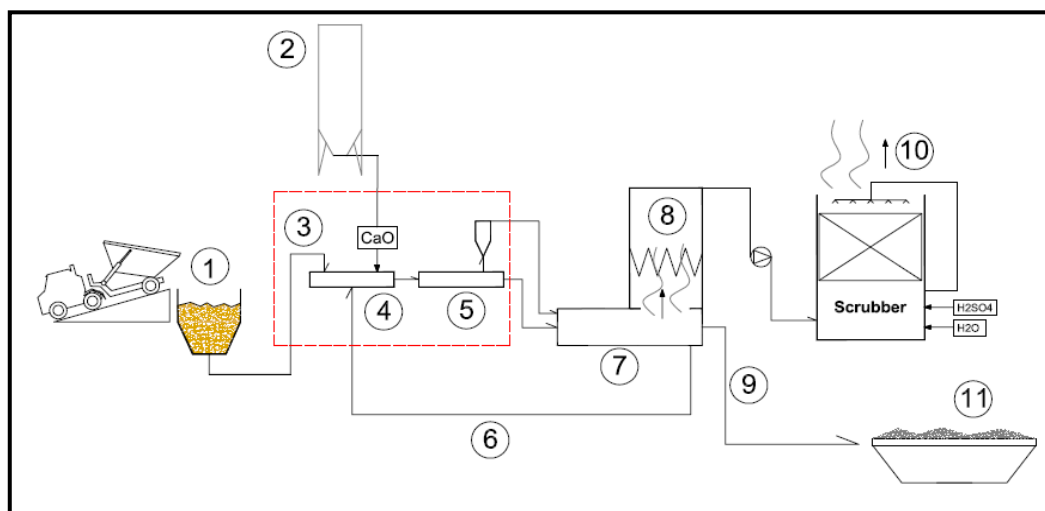


Figura 8. Planta de tratamiento de lodos. 1- Tolva de recepción; 2- Silo de cal; 3- Entrada de fangos; 4- Premezclador; 5- Reactor; 6- Recirculación del producto; 7- Maduración; 8- Filtro de mangas; 9- Salida del Neutral; 10- Emisión a la atmósfera; 11- Contenedores de expedición de Neutral

La capacidad de almacenamiento de la tolva donde se reciben los lodos en la planta piloto es de 40 toneladas, es decir, suficiente para 6-7 horas de funcionamiento continuo. El área de tratamiento consta de un sistema de transporte adaptado a las características reológicas de los lodos a tratar, para ello utilizan tornillos de transporte sin fin cerrados y así se evita la difusión de olores al entorno. La adición de CaO se realiza en el premezclador por medio de un tornillo cerrado adjunto al silo de cal viva en un extremo y que se vierte libremente en el pre-mezclador en el otro lado. La temperatura de la mezcla comienza a subir al entrar en contacto con la humedad de los lodos, desde la temperatura ambiente (que podría ser alrededor de $15\text{-}20^\circ\text{C}$, como promedio de los días de la prueba industrial) a una temperatura cercana a los 100°C (lo que favorece la evaporación del agua contenida en los lodos de depuradora).

La mezcla entonces se transporta desde el pre-mezclador a la unidad de mezcla intensiva, donde se agita vigorosamente con cuchillas rotativas para obtener un producto seco, suave, con un tamaño de partículas finas. El proceso de tratamiento llega a la fase de la homogeneización, donde el producto se vuelve a mezclar sin añadir ningún exceso de reactivo.

Las emisiones de gases de la planta piloto se han de reducir a los valores de regulación urbana. Para ello, la unidad de tratamiento de gases retiene las partículas en un filtro instalado directamente sobre la parte superior de la unidad, después de la homogeneización. El sistema está equipado con una función de purga continua que produce sulfato de amonio utilizado en la industria de fertilizantes. El desarrollo incluye la optimización de los equipos de control de emisiones.

Hay que señalar que el proceso está en fase de análisis y validación y que constituye uno de los objetivos de la planta piloto planteada.

En el presente trabajo se caracterizará y estudiará el comportamiento del producto Neutral como materia prima en la fabricación de cementos.

1.6. EL CEMENTO Y LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

1.6.1. INTRODUCCIÓN

El cemento es un material inorgánico que cuando se mezcla con agua y áridos forma masas pétreas resistentes. Presenta tres cualidades: - moldeable - resistente - duradero, por ello es un material básico de construcción e imprescindible para la edificación y la realización de infraestructuras.

El cemento Portland fue patentado en 1824 en Inglaterra por Joseph Aspdin, y es el conglomerante hidráulico más empleado en el mundo y el componente esencial del hormigón junto a cantidades variables de arena y grava [21].

El desarrollo de la industria del cemento Pórtland en España comenzó 50 años después que en el resto de Europa. Sin embargo, actualmente España se ha convertido en uno de los mayores productores y consumidores de cemento Pórtland en el continente, siendo su producción en el año 2010 de 26,02 millones de toneladas (descendiendo en un 11,8 % respecto del año 2009) y su consumo 24,55 millones de toneladas (descendiendo en un 15,1 % respecto del año 2009) [21].

La producción mundial de cemento Pórtland superó en el año 2009 los 3000 millones de toneladas (**Figura 9**), siendo el segundo producto después del agua, más consumido por el hombre.

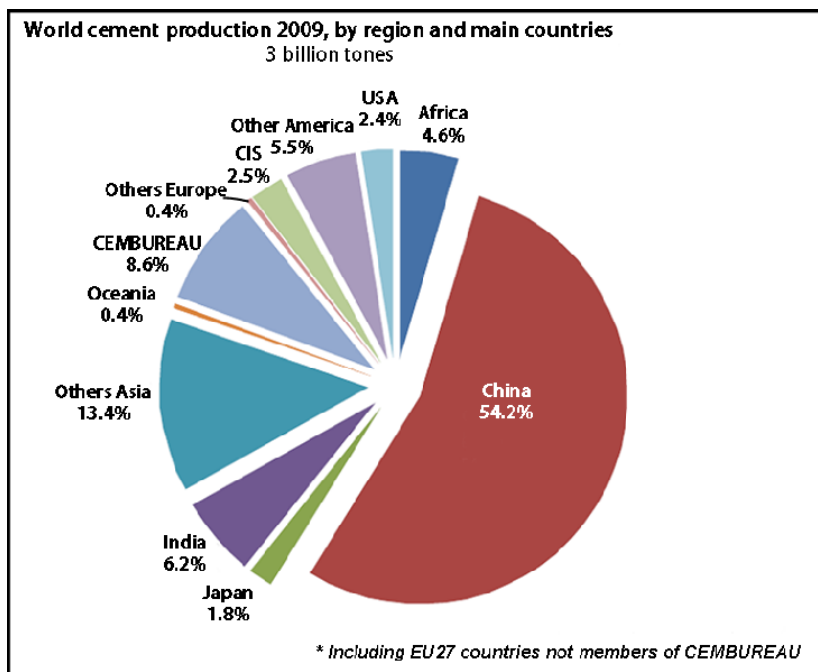


Figura 9. Producción mundial de cemento en el año 2009 [22].

1.6.2. PROCESO DE FABRICACIÓN

El proceso de fabricación del cemento Pórtland se divide en tres etapas:

1. Extracción, dosificación y molienda de las materias primas.
2. Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización.
3. Molienda y mezcla del clinker con el yeso y las adiciones.

En la **Figura 10** se muestra el proceso de fabricación del cemento.

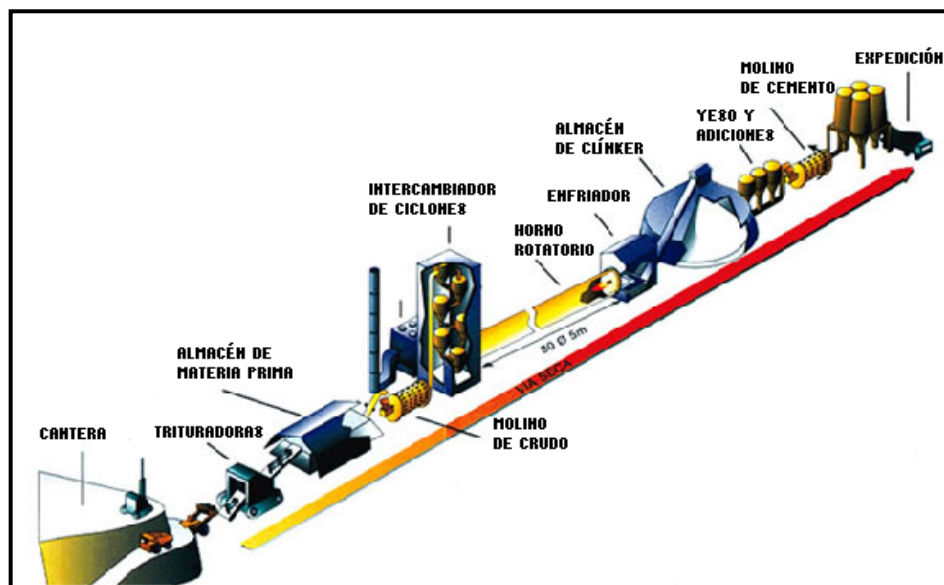


Figura 10. Proceso de fabricación del cemento Portland por vía seca [21].

1.6.2.1. EXTRACCIÓN, DOSIFICACIÓN Y MOLIENDA DE LAS MATERIAS PRIMAS

Las materias primas necesarias para la preparación de cemento tras su extracción en cantera se homogenizan, dosifican y muelen, para obtener *un crudo* de composición química, mineralógica y finura que presente una buena reactividad y aptitud a la cocción [23-26].

El crudo de cemento Portland está formado principalmente por calizas y arcillas que aportan la mayor parte de los cuatro óxidos fundamentales del clínker: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 y en menor proporción Na_2O , K_2O , SO_3 ...etc.

Las rocas calizas aportan carbonato de calcio (CaCO_3) al crudo. Éstas calizas pueden tener impurezas (P_2O_5 , MgO ,...etc.) que pueden ser perjudiciales o no para las propiedades finales del cemento.

Las arcillas aportan contenidos variables de SiO_2 (55-60 %), Al_2O_3 (5-10 %) y Fe_2O_3 (5-10 %). También pueden llevar impurezas en pequeñas cantidades como sulfatos, álcalis,..etc.

Para ajustar la composición química final del crudo es necesario añadir materiales correctores, así el porcentaje de SiO_2 del crudo se suele ajustar utilizando arena, el contenido de Al_2O_3 se regula con bauxitas o caolín y el de Fe_2O_3 es mediante minerales de hierro como hematite o magnetita.

Para dosificar las materias primas se utilizan un conjunto de módulos [27] que relacionan los contenidos de los cuatro óxidos fundamentales, que son los componentes mayoritarios del crudo de cemento. Los módulos están relacionados con la composición mineralógica final del clinker y se deducen a partir de la composición del clinker y de los diagramas de equilibrio del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Estos módulos son:

El grado de saturación de cal o máxima cal combinable (LSF): Es una relación del óxido básico (CaO) con respecto a los óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) que contiene el crudo a alta temperatura en el equilibrio. Suele tomar valores entre 95-100 %, y se expresa frecuentemente en porcentaje.

$$\text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3} \times 100$$

La composición mineralógica de los clínteres variará en función del valor de LSF, así:

- Cuando LSF toma el valor de 100 se dice que el CaO es la máxima cal combinable ya que el clinker no tendría cal libre ni C_2S y estaría constituido por C_3S , C_3A y C_4AF .
- Si LSF es menor de 100 el clinker estaría constituido por C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF .
- Si LSF es mayor de 100 el clinker tendría C_3S , C_3A , C_4AF y CaO .

Módulo silíceo (Ms): Indica la relación entre el óxido de silicio total y la suma de los dos óxidos fundentes (Fe_2O_3 y Al_2O_3). Su valor suele oscilar entre 1,6 y 4,1. Si este módulo tiene un valor elevado, el contenido en fase fundida será menor, su viscosidad mayor y por tanto menor será la reactividad del crudo al hacerse más difícil la reacción de formación de alita [28].

$$M_s = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Modulo fundente (M_F): Relaciona el contenido entre los dos fundentes en el crudo. Su valor suele oscilar entre 1,2 y 3,7. Para $M_F = 1,4$ el contenido en fase fundida presente a la temperatura del eutéctico cuaternario en el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es máximo [29]. Si este módulo tiene un valor mayor de 1,4 o menor de 1,4, la proporción de fase fundida a la temperatura del eutéctico cuaternario disminuye y tiene lugar una disminución de la reactividad del crudo.

$$M_F = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

1.6.2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL CRUDO. CLINKERIZACIÓN

Una vez molido y homogeneizado, el crudo es sometido a un proceso térmico en el que se producen una serie de reacciones de descomposición de calizas y arcillas, seguidas de reacciones en estado sólido de los óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) con el óxido de carácter básico (CaO) y sólo en los últimos momentos del tratamiento térmico se forma un fundido, que acelera la reacción de formación de C_3S , que es la última y más importante reacción en el proceso. Todo ello ocurre en un horno que alcanza temperaturas de hasta $1450\text{-}1500^\circ\text{C}$, la temperatura de llama es de 2000°C , temperatura a la cual el crudo permanece 10-15 minutos, para obtener un producto llamado *clínker*.

En la **Figura 11** se muestran las transformaciones químicas en el tratamiento térmico del crudo (reacciones principales de clinkerización) y en la **Figura 12** se muestran los rangos de temperatura a los que aparecen las diferentes fases mineralógicas.

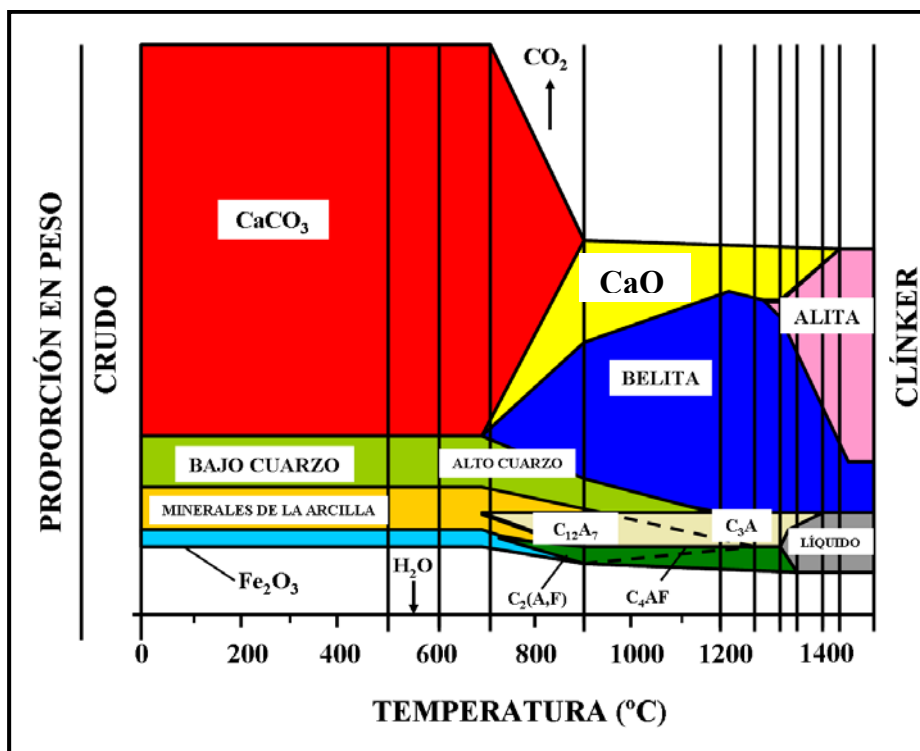


Figura 11. Reacciones químicas del crudo en el proceso de clinkerización [30].

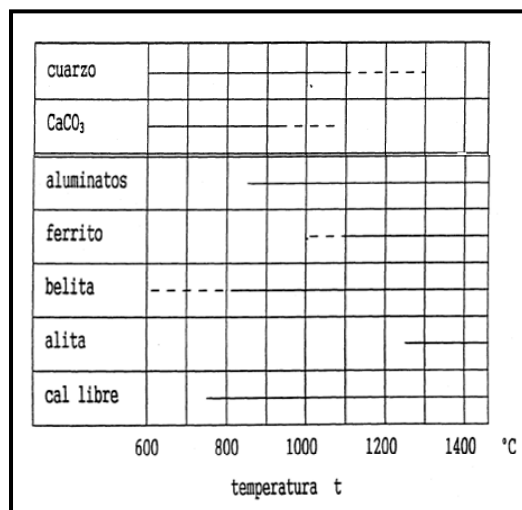


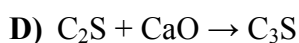
Figura 12. Zona de existencia de diferentes fases durante el proceso de cocción.

El proceso de clinkerización se puede estudiar en función de la temperatura:

- 100° C → Se evapora el agua que acompaña a las materias primas.
- 450-600° C → Se elimina el agua combinada en los aluminosilicatos de las arcillas.
- ≈ 700- 900° C → Descarbonatación de calizas dando óxido de calcio y liberando CO₂ gas.
- 700-1000° C → Descomposición de aluminosilicatos.
- ≈ 700- 1300° C → Formación de compuestos por reacciones en estado sólido:



- ≈ 1250° C → Reacción en estado sólido de alita.



- 1338° C → Funden los ferritos, aluminatos, algo de C₂S y CaO.

La cantidad de fase fundida o fase líquida que se forma durante el proceso de clinkerización depende de la composición química del crudo y de la temperatura. Lea y Parker [31] dedujeron métodos para calcular la cantidad de líquido del clinker para una composición dada y a una temperatura deseada [32].

$\% \text{ Fundido} = 2,95 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2,20 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
--

La máxima cantidad de fase fundida a la temperatura del eutéctico (1338° C) se obtiene cuando el Modulo fundente (**M_F**) = 1,38.

A la temperatura (1338° C) tiene lugar una fusión parcial, correspondiente a un eutéctico cuaternario del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ [29]. A esta temperatura la única reacción que resta por finalizar es la de formación de C₃S que como se ha mencionado, se produce vía disolución de CaO y C₂S en el fundido.

La proporción habitual de fase líquida formada está comprendida entre un 12-25 % del total de la masa del clinker, y cuanto mayor sea aquella mayor será la velocidad de formación de C_3S .

La composición química de la fase fundida del clinker se localiza en la zona básica del sistema cuaternario $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$. La estructura y propiedades del fundido dependen en gran medida del contenido de los óxidos principales y minoritarios.

Las propiedades físicas más importantes de la fase fundida son:

- Viscosidad
- Tensión superficial
- Movilidad iónica

Éstas propiedades determinan la velocidad de la reacción de formación de C_3S y son función de la composición química, la temperatura y de la evolución del equilibrio ácido-base en el fundido [33, 34].

- $>1338^\circ C - 1450^\circ C \rightarrow$ Disolución de la cal libre, de la sílice que pueda quedar sin reaccionar y de la belita (C_2S) en el fundido, para dar la cristalización de la alita.



El brusco enfriamiento del clinker ocurre desde una temperatura de $1500^\circ C$ en el proceso de clinkerización, se produce con aire y tiene una gran influencia sobre la microestructura y composición mineralógica de las fases del clinker de cemento.

Así el C_3S se puede descomponer a temperatura $< 1250^\circ C$ para dar C_2S y CaO , o el $\beta\text{-}C_2S$ se puede transformar en $\gamma\text{-}C_2S$ que es una especie no hidráulica.

El clinker de cemento Portland está compuesto fundamentalmente por cuatro fases mineralógicas diferentes: C_3S (alita), C_2S (belita), C_3A (aluminato tricálcico) y C_4AF (ferritoaluminato tetracálcico). La composición mineralógica (% en peso) de un clinker Portland típico son: C_3S : 60-70; C_2S : 10-20; C_3A : 5-15 y C_4AF : 3-15. También pueden existir otras fases minoritarias como son sulfatos alcalinos u óxidos de Ca y Mg [32], debido a la presencia de elementos minoritarios (Na, K, S,... etc.).

1.6.2.3. MOLIENDA Y MEZCLA DEL CLÍNKER CON EL YESO Y LAS ADICIONES

Una vez obtenido el clinker, éste se mezcla con un regulador del fraguado, generalmente yeso, y ciertas adiciones minerales, en proporciones adecuadas y conjuntamente se trituran en un molino hasta formar un polvo fino: *cemento Pórtland*.

1.6.3. LA INDUSTRIA CEMENTERA Y EL DESARROLLO SOSTENIBLE

La fabricación de cemento conlleva varios efectos negativos como son un elevado consumo energético y un fuerte impacto medioambiental.

Para la fabricación de una tonelada de cemento (**Figura 13**) se emplean aproximadamente 1.200 Kg de materias primas, 200 Kg de otros materiales (yeso/adiciones) y 90 Kg de combustible (carbón, coque, petróleo o gas natural). Además el consumo energético es de 850 Kcal/Kg clinker de energía térmica para alcanzar la temperatura (1450-1500° C) y de 100 Kwh de energía eléctrica.

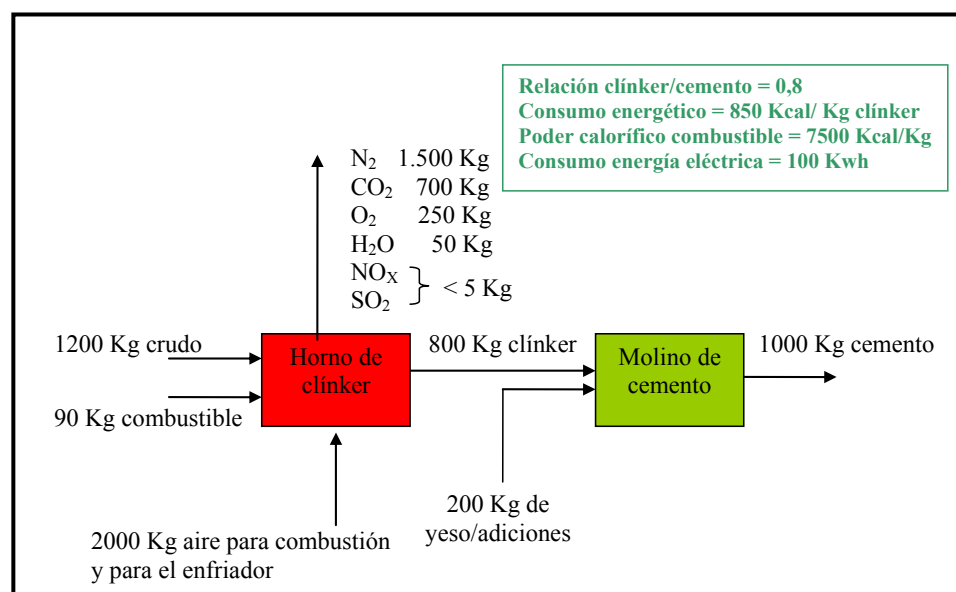


Figura 13. Balance de masa para la fabricación de 1 tonelada de cemento [21].

Los costes energéticos (tanto térmicos como eléctricos) suponen el 35 % de los costes totales de fabricación del cemento [35], por ello las cementeras optimizan los procesos de producción del cemento, así como sus hornos y molinos.

El proceso de fabricación de clínker en el horno da lugar a emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Los principales gases emitidos (**Tabla 8**) son: N_2 , CO_2 , H_2O y O_2 .

También se emiten en pequeña cantidad partículas sólidas, dióxido de azufre, NO_x , monóxido de carbono, cloruros, compuestos orgánicos y metales pesados.

Tabla 8. Principales gases emitidos por el horno de clínker.

COMPUESTOS	% EN VOLUMEN
<i>Nitrógeno (N_2)</i>	<i>46-66</i>
<i>Dióxido de carbono (CO_2)</i>	<i>11-29</i>
<i>Agua (H_2O)</i>	<i>10-39</i>
<i>Oxígeno (O_2)</i>	<i>4-12</i>
<i>Resto (incluidos contaminantes)</i>	<i>< 1</i>

La cocción de las materias primas en el horno para la obtención de 1 tonelada de clínker emite 0,32 t de CO_2 procedente del combustible y 0,51 t de CO_2 por la descarbonatación de la caliza, por lo tanto 0,83 t de CO_2 por tonelada de clínker producido [21].

El Protocolo de Kioto (1997) es un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en un porcentaje de un 5%, dentro del periodo 2008 - 2012, en comparación a las emisiones del año 1990. Éste es un porcentaje a nivel global y cada país tiene sus propios porcentajes individuales de emisión. La Unión Europea, en conjunto debe reducir un 8 %, y dentro de ella cada Estado Miembro tiene un límite (objetivo) diferente. España, debido a su desarrollo económico, puede aumentar hasta un 15 % las emisiones respecto a las de 1990 [36].

En el año 2009 ha tenido lugar la XV Conferencia Internacional sobre el Cambio Climático (Copenhague, Dinamarca), durante el desarrollo de esta cumbre la comunidad científica señaló la necesidad de buscar vías o métodos para reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera. Entre los años 1997-2004, las emisiones de CO_2 han aumentado en un 80 %; aumento debido principalmente a la actividad humana. Si las emisiones de CO_2 continúan aumentando, la temperatura a finales de este siglo se incrementará entre 1,1 y 6,4° C.

1.6.4. LA INDUSTRIA CEMENTERA COMO MEDIO DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS

La industria cementera es una industria de producción masiva, que consume gran cantidad de materias primas y energía y tiene un potencial importante como valorizador de residuos, ya sea como materia prima alternativa en la fabricación de clinker, como adición en sustitución del clinker o como combustible en sustitución del coque o carbón.

La valorización energética en la industria cementera se produce si hay aporte de energía de ≈ 1.500 kcal/kg.

1.6.4.1. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS

La valorización energética de residuos en la industria cementera implica la sustitución de combustibles fósiles por residuos que tengan cierta potencia calorífica. Esta valorización es posible gracias a las elevadas temperaturas y a los tiempos de residencia de gases en el proceso. La sustitución de combustibles fósiles por residuos supone un tratamiento ecológico y seguro, aprovechando al máximo su energía y minerales sin generar impactos añadidos sobre el entorno y de efecto invernadero. *Esta valorización no produce residuos.*

Además la industria cementera, al ser un gran consumidor de combustibles es también un gran emisor, y tal y como se muestra en la **Figura 14**, el uso de residuos y biomasa (cuyo destino sería la incineración) en lugar de combustibles fósiles reduce las emisiones absolutas.

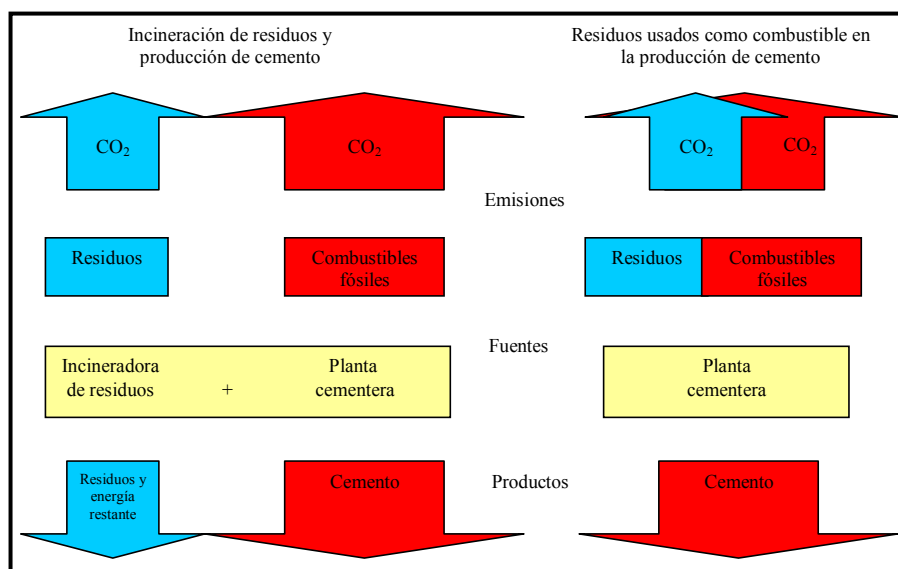


Figura 14. Reducción de las emisiones globales mediante la valorización en cementeras [22].

Naturalmente el uso de nuevos combustibles debe ir acompañado de sólidos estudios de la fracción no combustionable a fin de garantizar su validez tecnológica y la ausencia de efectos no deseados sobre el proceso y sobre el producto.

En España, la sustitución de combustibles fósiles por residuos (**Figura 15**), aunque va aumentando cada año, resulta todavía escasa en comparación con otros países donde los sistemas de gestión de residuos llevan años dedicados a prevenir el vertido y aprovechar el tratamiento de las fábricas de cemento.

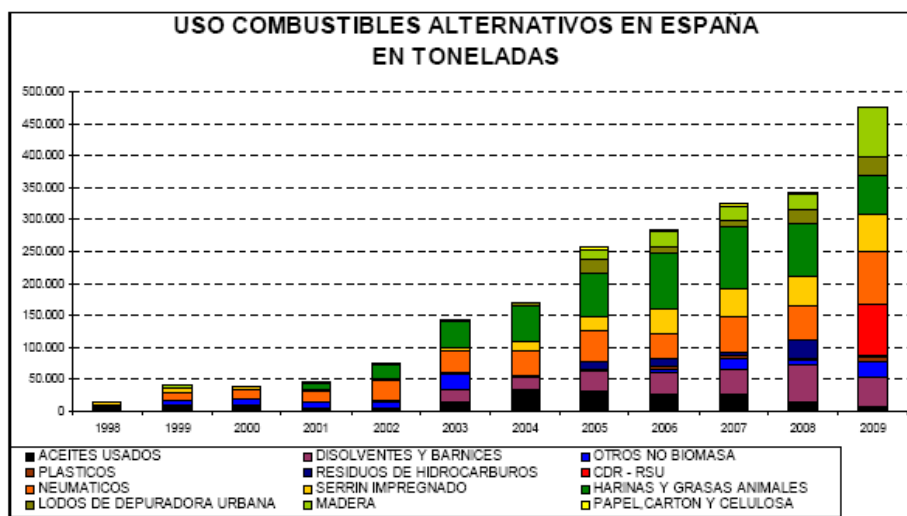


Figura 15. Uso de combustibles alternativos en España y de tipos de residuos [21].

En España en el año 2008 el grado de sustitución de combustibles fósiles no renovables por alternativos en la industria del cemento fue inferior al 7 % (**Figura 16**), este valor es casi 3 veces inferior a la media comunitaria (18 %) [37].

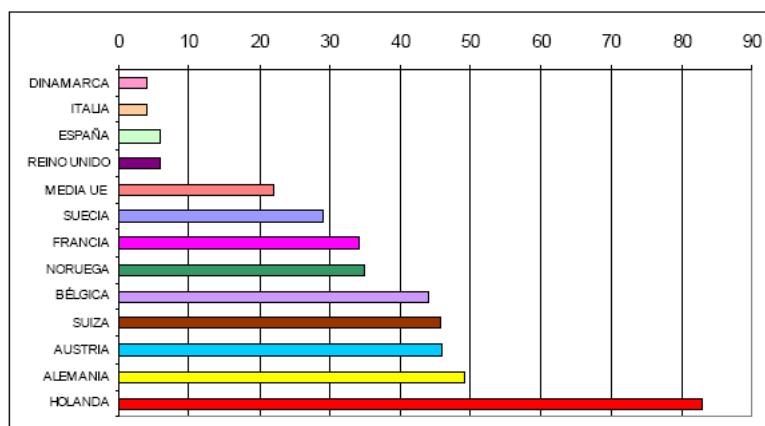


Figura 16. Grado de sustitución de combustibles fósiles por alternativos en la industria cementera de algunos estados europeos (2008) [22].

España está todavía muy lejos de alcanzar los niveles de utilización de combustibles alternativos procedentes de residuos que emplean el resto de países de la Unión Europea (**Figura 16**). También tienen porcentajes pequeños, Reino Unido, que tiene una política de envío de residuos hacia plantas incineradoras y Dinamarca que desvía parte de sus residuos a hornos de clínker en Alemania. Así se pueden agrupar los países en función del porcentaje de combustibles alternativos utilizados, estando España por debajo del 10 % y países como Alemania o Suiza utilizan porcentajes superiores al 40 %.

Actualmente, los combustibles derivados de residuos más empleados en las fábricas de cemento en España son: lodos de depuradora, harinas cárnicas y neumáticos fuera de uso.

Las principales ventajas de la valorización energética de residuos en cementeras son las siguientes:

1. Reduce el consumo de fuentes energéticas no renovables.
2. Reduce la emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes.
3. Reduce la cantidad de residuos depositados en los vertederos.
4. Aumenta la recuperación de la energía contenida en los residuos.
5. Aprovecha los más de 25 años de experiencia en los países Europeos con los mayores estándares de protección ambiental.
6. Es un tratamiento eficaz con todas las garantías de seguridad y salud.
7. Mejora la competitividad de la industria cementera, reduciendo el coste energético directo.
8. Facilita a la sociedad una herramienta complementaria para la gestión de sus residuos.

1.6.4.2. RECICLADO DE RESIDUOS MINERALES: VALORACIÓN MATERIAL

Las fábricas de cemento utilizan *adiciones*, es decir, productos naturales o residuos procedentes de otros procesos industriales [32], que si no se reutilizan en las plantas cementeras, se tendrían que eliminar de otra forma para que no fuesen perjudiciales para el medio ambiente.

El reciclaje en la fabricación de cemento se puede realizar mediante:

- ✚ **Sustitución como materia prima (materia prima secundaria)**, añadiendo los residuos en la preparación del crudo (antes de la fabricación del clínker en el horno), por tener composición similar a la de sus materias primas. Ello permite ahorrar materias primas y en consecuencia reducir el volumen de los materiales extraídos de las canteras así *como del consumo energético y las emisiones de polvo y gases en la atmósfera*, que la explotación de canteras conlleva, (ejemplos: escorias de alto horno [38,39], residuos cerámicos [40-42], cenizas volantes [43], alúmina residual (Paval) [44], .etc.).
- ✚ **Como sustitutos del clínker (adiciones)**, estos residuos se suelen añadir en la molienda del clínker junto con el regulador de fraguado, para dar lugar al cemento, y así mejorar sus propiedades (resistencia, durabilidad,..etc).

La utilización de adiciones está regulada por los estándares de calidad del producto, recogidos en las normas UNE y UNE-EN. Las adiciones recogidas en la *norma EN 197-1:2000* son escoria granulada de horno alto (S), puzolana natural (P), puzolana calcinada (Q), ceniza volante silíceo (V), ceniza volante calcárea (W), esquistos calcinados (T), caliza (L y LL) y humo de sílice (D).

Así en el año (2009) se usaron *2,7 millones de toneladas de residuos* como adiciones normalizadas, las principales fueron cenizas volantes y escoria granulada de horno alto, que contribuyeron a fabricar más cemento con menos clínker. Este reciclaje evitó además la explotación de recursos naturales y el consumo de más de *250.000 toneladas* equivalentes de petróleo para fabricación de clínker, ahorrando las emisiones de más de *2,5 millones de toneladas de CO₂*.

✚ También se emplearon cerca de 120.000 toneladas de yeso artificial recuperado de los procesos de limpieza de gases de otras industrias, en sustitución del yeso obtenido de explotaciones mineras.

En la **Figura 17** se muestra la cantidad de materias primas de origen natural con respecto a las materias primas recicladas (alternativas) usadas en los últimos años en la fabricación del cemento, de los 40 millones de toneladas de materias primas que se consumieron en el año 2009 para fabricar cemento, 3,2 millones procedían de residuos o subproductos industriales, con lo que se evitó el vertido de estos residuos y la explotación de recursos naturales.

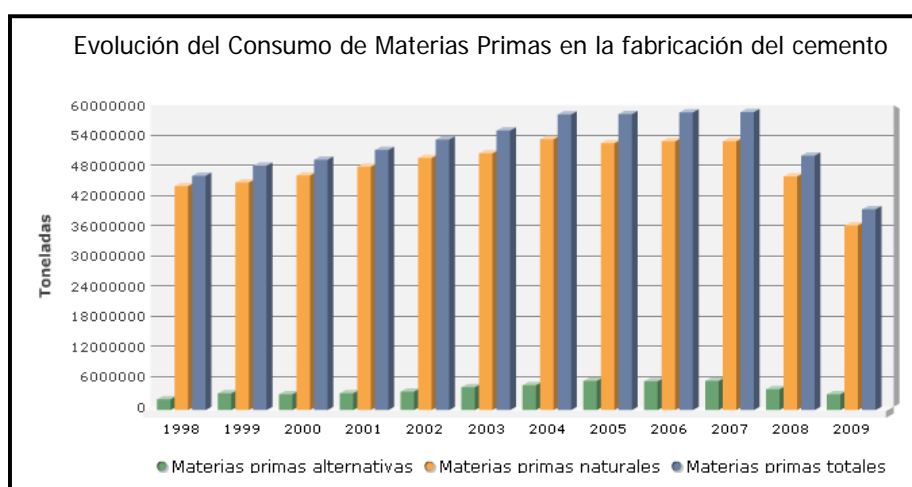


Figura 17. Evolución del consumo de materias primas en la fabricación del cemento en el periodo 1998-2009 [21].

A parte de estas adiciones recogidas en la *norma EN 197-1:2000*, existen otro tipo de residuos que se podrían utilizar como adiciones al cemento como son: residuos sólidos urbanos incinerados, lodos de destintado de papel, ceniza obtenida de la cáscara de arroz, residuos de caña de azúcar, residuos del reciclado del vidrio ..etc. En la actualidad se están haciendo diferentes investigaciones con estos materiales con el fin de ver su viabilidad como adiciones al cemento.

1.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Congreso Nacional Pyme y Medioambiente. COPYMA (04.06.2009).
- [2] AGBAR. “Descripció de l’abastament d’aigua en l’àmbit d’Aigües de Barcelona”, Agbar, Barcelona p.4-9.
- [3] Patent nº ES2157752 (A1), (2002) “Procedimiento de obtención de un producto pulverulento a partir de la fracción de rechazo de una planta potabilizadora de agua, producto obtenido con tal procedimiento y utilización de tal producto”.
- [4] AGBAR, (1996) Estudio: "Informe sobre la revalorización de los fangos de la ETAP de Sant Joan Despí mediante la preparación de producto atomizado para la industria cerámica".
- [5] www.agbar.es
- [6] Metcalf and Eddy, inc., (1995) “Ingeniería de aguas residuales”, Mc Graw Hill. 3ª Edición.
- [7] Oliva Puertas, E., (1999) “Secado térmico de fangos de depuradoras”, Ingeniería Química, 361, pp. 315-325.
- [8] Metcalf and Eddy, (2003) “Wastewater Engineering Treatment and Reuse”, Fourth Edition. Editorial: Mc Graw-Hill.
- [9] Latus, F., Von Arnold, K., Gron, C., (2007) “Organic contaminants from sewage sludge applied to agricultural soils”, Environmental Science and Pollution Research, 14, pp. 53-60.
- [10] Eurostat (Agencia Estadística de la Unión Europea), (2009).
- [11] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM) y Registro Nacional de Lodos.
- [12] III Jornadas técnicas de gestión de sistemas de saneamiento de aguas residuales, (2008) “Tratamiento y valorización de fangos”.
- [13] https://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/tractament_fangs/atvic_assecatge_termic_vic.pdf
- [14] Vesilind P.A., Hartman G.C., Skene, E.T., (1986) “Sludge Management and disposal for the practicing engineer”, Lewis Publishers, INC., USA.
- [15] Turovskiy I.S., Mathai P.K., (2006) “Wastewater Sludge Processing”, Wiley-Interscience, 354.
- [16] Metcalf and Eddy, Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Burton, F., Stense, H.D., (2003) “Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”, 4th Ed., Mc Graw- Hill, N.Y. USA.
- [17] National lime association, using lime to stabilise biosolids. Fact sheet. (1999). www.lime.org. January.
- [18] Sanchez-Monedero, M.A., Mondini, C., Nobili, M., Leita, L., Roig, A., (2004) “Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter”, Waste Management, 24, pp. 325-332.

- [19] Bina B., Movahedian H., Kord I., (2004) "The effect of lime stabilization on the microbiological quality of sewage sludge", Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 1, pp. 34-38.
- [20] EPA, (1981). "Lime stabilization and ultimate disposal of municipal wastewater sludges", U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, EPA/600/2-81/076(NTIS PB81198160).
- [21] Oficemen- Agrupación de fabricantes de cemento en España. <http://www.oficemen.com>
- [22] Cembureau, (2008). The European Ciment Association. "The cement industry and its relationship with society", Congreso CEMA.
- [23] Bucchi R., (1980) "Influence de la nature et de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus" VII Congreso Internacional de la Química del Cemento, Francia, Paris, I, pp. I-1/3-I-1/43.
- [24] Kakali G., Tsivilis S., (1993) "The effect of intergrinding and separate grinding of cement raw mix on the burning process", Cement and Concrete Research, 23, pp. 651-662.
- [25] Blanco-Varela M.T., Puertas F., Palomo A., Vazquez T., Artola P., Alfaro I., (2000) "Aptitud a la cocción de crudos de cemento Pórtland usando Paval como materia prima", Cemento y Hormigón, 809, pp. 358-377.
- [26] Kural A., Özsoy C., (2004) "Identification and control of the raw material blending process in cement industry", International Journal of Adaptive and signal processing, 18, pp. 427-442.
- [27] Sorrentino F., (2008) "Lime saturation factor, new insight" Cement Wapno beton, 2, pp. 82-88.
- [28] Humpola H., (1989) "Practical control of the reactivity of cement raw material", Zement-Kalk- Gips, 7, pp. 360-364.
- [29] Puertas F., (1987) "Empleo de escorias de alto horno como crudo en la obtención de cemento y modificación de sus fases por efecto del manganeso. Reacciones de hidratación", Tesis Doctoral.
- [30] Lea's, (1998) "Chemistry of cement and concrete". 4ª edición. Edited by Peter C. Hewett. (New York).
- [31] Lea, F.M. and Parker, T.W., (1935) "The quaternary system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in relation to cement technology", Building Research Technical, Paper 16, Londres: HMSO, 52 pp.
- [32] Taylor, H.F.W, (1997), Cement Chemistry, Thomas Telford. London.
- [33] Butt Y.M., Timashev V.V., Osokin A.P. (1974) "The mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure", VI Congreso Internacional de la Química del Cemento, Rusia, Moscu, pp. 3-75.
- [34] Timashev V.V., (1980) "Cinétique de la clinkérisation structure et composition du clinker et ses phases", VII Congreso Internacional de la Química del Cemento, Francia, Paris, I, pp. I-3/1-I-3-19.

- [35] Romay Díaz M., (2004) “La valorización energética de residuos en la industria española del cemento”, *Cemento Hormigón*, 869, pp.10-31.
- [36] ISR (2008). Instituto para la sostenibilidad de los Recursos “Valorización de residuos en la industria cementera europea: Estudio comparado”, Fundación laboral del cemento y el medio ambiente (CEMA).
- [37] Federación Española del Reciclaje (FER) y Fundación Laboral del Cemento y el Medio Ambiente (Fundación CEMA).
- [38] Paceagiu, J., Amzica, F., Andreescu, E., Moanta, A., (2006) “Escoria de alto horno, una materia prima alternativa utilizada en el proceso de fabricación del clínker portland”, *Cemento Hormigón*, 77, pp. 16-22.
- [39] Puertas F., Blanco-Varela M.T, Palomo A., Vazquez T., (2003) “Reactividad y aptitud a la cocción de crudos de cemento que contienen escorias cristalizadas de horno alto”, *Cemento Hormigón*, 74, pp. 4-10.
- [40] Nuran Ay., Mevlüt Ünal., (2000) “The use of waste ceramic tile in cement production”, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 497-499.
- [41] Puertas F., Barba A., Gazulla M.F., Gómez M.P., Palacios M., Martínez-Ramírez S., (2006) “Ceramic wastes as raw materials in portland cement clinker fabrication: Characterization and alkaline activation”, *Materiales de Construcción*, 56, pp. 73-84.
- [42] Puertas F.,García- Díaz I., Barba A., Gazulla M.F., Gómez M.P., Palacios M., Martínez-Ramírez S, (2008) “Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production” *Cement and Concrete Composites*, 30, pp. 798-805.
- [43] Blanco Varela M.T., Vázquez Moreno T., Palomo Sanchez A., (1983) “Utilización de cenizas volantes y mineralizadores como materia en la fabricación de cemento”, *Materiales de Construcción*, 189, pp. 45-53.
- [44] Blanco-Varela M.T., Puertas F., Palomo A., Vazquez T., Artola P., Alfaro I., (2000) “Aptitud a la cocción de crudos de cemento Pórtland usando Pavas como materia prima”, *Cemento y Hormigón*, 809, pp. 358-377.

Capítulo 2

OBJETIVO

2. OBJETIVO

Para conseguir un desarrollo sostenible se han de gestionar correctamente la gran cantidad de residuos que se generan debido a las actividades humanas e industriales. El reciclado y la valorización de estos residuos es una de las mejores vías desde el punto de vista ecológico, económico y técnico para la gestión, ya que la eliminación mediante tratamientos térmicos (incineración) o la acumulación en vertederos controlados producen un fuerte impacto medioambiental.

Tal y como se ha descrito los residuos que se producen en el tratamiento de aguas potable y residual se tienen que estabilizar e inertizar y, si es posible, se tienen que convertir en objeto de desarrollo de tecnologías limpias.

El objetivo global de esta Tesis Doctoral: *"Valorización de residuos de estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP) y residual (EDAR) en la industria del cemento"*, **es conocer y caracterizar los residuos que se generan en el ciclo urbano del agua y estudiar su posible reutilización en las distintas fases del proceso de fabricación del cemento Portland.**

Este trabajo se engloba dentro del proyecto CENIT (Consortios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica), liderado por Aguas de Barcelona con el título de *"Desarrollos tecnológicos hacia el Ciclo Urbano del Agua Autosostenible"* (SOSTAQUA), subvencionado por el CDTI (Centro para el desarrollo Tecnológico Industrial), debido a la necesidad de encontrar alternativas a la gestión de estos residuos producidos en gran cantidad y cuya gestión supone un elevado coste.

Para la consecución del mencionado objetivo general se plantean los siguientes objetivos parciales:

- ✚ Seleccionar los residuos susceptibles de ser valorizados teniendo en cuenta su estado físico, volumen de producción,..etc.
- ✚ Caracterizar los residuos seleccionados desde el punto de vista físico, químico, mineralógico,.. etc.

- ✚ Estudiar la validez tecnológica de los residuos seleccionados bien como adición al cemento, como materia prima en la elaboración de crudos y/o como combustibles alternativos en la fabricación de clínker.

Capítulo 3

MATERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA DE TRABAJO

3. MATERIALES, TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1. MATERIALES

Los materiales que se han utilizado para realizar esta Tesis Doctoral han sido:

3.1.1. LODO ATOMIZADO Y CARBÓN ACTIVO DE ETAP

Se han utilizado lodos atomizados y carbón activo de la ETAP de Sant Joan Despí, situada en Barcelona. Las muestras de los lodos atomizados se utilizaron sin moler con la granulometría de origen, sin embargo las muestras de carbón activo se molieron en mortero de ágata para poder homogeneizarlas con el crudo de Molins y hacer pastillas.

Por otra parte, el carbón activo también se metió en un horno y mediante una rampa de calentamiento [1] (llegando hasta la temperatura máxima de 815° C), se obtuvieron cenizas de carbón, que se utilizaron sin moler.

El coque de petróleo se utilizó como referencia.

3.1.2. LODO DE LA EDAR DE VIC

Los lodos de depuradora de Vic (Barcelona) se secaron térmicamente y se tamizaron a un tamaño de grano inferior a 63 µm.

3.1.3. LODO DE EDAR CON ÓXIDO CÁLCICO (PRODUCTO NEUTRAL)

Las muestras de producto Neutral tomadas de la planta piloto de Vacarisses (Barcelona), al igual que el CaO que se aplicó a los lodos para estabilizarlos en dicha planta, se utilizaron con la granulometría de origen y se utilizaron sin secar.

3.1.4. MATERIAS PRIMAS INDUSTRIALES (CALIZAS, ARCILLAS, ARENAS Y CRUDO MOLINS)

Para la preparación de los crudos se utilizaron caliza, arcilla y arena que son materias primas industriales tanto de una cementera de Valencia (Buñol), como de otra de Barcelona (Cementos Molins). La arcilla y arena se molieron a un tamaño de grano inferior

a 45 μm y la caliza a diámetro de grano inferior a 125 μm . El Fe_2O_3 utilizado fue un reactivo de laboratorio y el crudo de Molins se utilizó con la granulometría de origen.

3.1.5. CEMENTOS CEM I 42,5 R/SR Y CEM I 42,5 N/SR

Se utilizaron 2 tipos de cementos (CEM I 42,5 R/SR Y CEM I 42,5 N/SR) de la cementera de Barcelona (Cementos Molins).

3.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES

3.2.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

3.2.1.1. ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Esta técnica permite conocer la composición elemental de una sustancia. Las muestras pueden ser sólidas (en polvo) o líquidas. Se utilizaron varios espectrómetros de fluorescencia para el análisis de las muestras:

El análisis de los elementos mayoritarios del lodo atomizado (en adelante denominado M2) y del lodo de Vic, se realizó con un **espectrómetro Philips PW1404** X-Ray con tubo de Sc-Mo, software Super-Q con cuatro cristales analizadores: PX-1, GE, LIF200, LIF220 y las condiciones de trabajo fueron 40KV y 70mA.

Los elementos mayoritarios de los crudos y clínkeres con lodo atomizado de ETAP y de referencia, la ceniza de carbón activo de ETAP y las materias primas (caliza, arcilla, arena tanto de Valencia como de Barcelona) así como el crudo de Molins (Barcelona) se analizaron con el **espectrómetro Philips PW 2400**, con tubo de Rh, un automuestreador PW 2540 VTC Sample Changer. Se prepararon perlas (discos fundidos) de la muestra en relación 1:10 (muestra:fundente). El fundente utilizado fue una mezcla 50:50 de meta y tetraborato de litio (LiBO_2 : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y como antiadherente se utilizaron 0,25 ml de una disolución de 250 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de LiBr. La mezcla se fundió en un crisol de Pt/Au en una perladora automática de la marca PHILIPS, modelo PERL X'3, a una temperatura máxima de 1100° C. Para la calibración y validación de las medidas de FRX se utilizaron materiales de referencia certificados.

El producto Neutral, el crudo y los clínkeres con Neutral, así como los cementos (CEM I 42,5 N/SR y CEM I 42,5 R/SR) se analizaron con el **espectrómetro Bruker S8 TIGER**

con tubo de rayos X con ánodo de Rh y set de cristales LIF (220), LIF (200), PET, XS-55, la tensión e intensidad dependen del método de medida y del elemento que se haya medido. El generador es capaz de alcanzar los 4 KW de potencia, siendo su tensión máxima: 60 KV e intensidad máxima: 170 mA. Las condiciones de medida se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Elementos determinados y procedimientos utilizados.

ELEMENTOS	CONDICIONES DE MEDIDA
<i>Si</i>	<i>30 KV y 70 mA</i>
<i>Ca</i>	<i>40 KV y 70 mA</i>
<i>K y Ti</i>	<i>50 KV y 60 mA</i>
<i>Al, Na, S, Cl, Mg y P</i>	<i>30 KV y 100 mA</i>
<i>Cr, Fe, Mn, Sr y Zn</i>	<i>60 KV y 50 mA</i>

Para el análisis se utilizó el standardless QUANT EXPRESS, del paquete de programas SPECTRAplus. Las muestras se prepararon manualmente con una cantidad de 10 gramos de muestra (aproximadamente), ya que no se realiza con perlas.

3.2.1.2. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA Y ATÓMICA MEDIANTE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES e ICP-AES)

Las espectrometrías de emisión óptica y atómica, también son técnicas analíticas que permiten determinar la composición elemental de las muestras y se utilizaron para analizar los elementos minoritarios.

La concentración de elementos minoritarios de las muestras lodo atomizado de ETAP y lodo Vic, se determinaron en un espectrofotómetro de plasma ICP-AES marca **Thermo Jarrel ASH** modelo PW 2400 y en un espectrofotómetro de plasma-masas ICP-MS marca **Perkin Elmer**. Las muestras fueron analizadas mediante procedimientos analíticos internos basados en los “STANDARDS METHODS, for the examination of Water and Waste-Water”, APHA-AWWA-WPCF (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation) y “Methods for Chemical Analysis” US-EPA (United States Environmental Protection Agency) (**Tabla 2**).

Tabla 2. Elementos determinados y procedimientos utilizados.

ELEMENTOS	PRODECIMIENTO
<i>Na, K, Ca, Mg, Si, Li, Be, Sr y Ag</i>	<i>PA/216/0014</i>
<i>Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Ba</i>	<i>PA/216/0015</i>
<i>Al, Fe, Mn, Mo, Sn, Ti y V</i>	<i>PA/216/0016</i>
<i>P y S</i>	<i>PA/216/0018</i>
<i>B</i>	<i>PA/216/205-005</i>
<i>As, Se, Bi, Sn, Sb, Ti, Te y U</i>	<i>PA/216/0012</i>
<i>Zr</i>	<i>Epa 6020</i>

Para las medidas de ICP-OES de la ceniza de carbón fue necesario disolver totalmente la muestra mediante una digestión con agua regia en caliente. Éstas medidas se realizaron con un espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente, de la marca LEEMAN LABS INC. Modelo Direct Reading Echelle.

Para las medidas de ICP-OES de minoritarios del resto de las muestras se utilizó un espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente, marca ICP-OPTICAL EMISSION SPECTROMETER Modelo VARIAN 725-ES. Las condiciones de medida se muestran en la **Tabla 3**:

Tabla 3. Elementos determinados y condiciones de medida.

ELEMENTOS	CONDICIONES DE MEDIDA
<i>Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Si, Sr, Tl y Zn</i>	<i>Potencia: 1,4 KW; Flujo nebulizador: 0,80L/min; Altura: 13 mm; Flujo de Plasma: 15L/min y Flujo Auxiliar: 1,50L/min</i>
<i>As, Be, Hg, Se, Mo y P</i>	<i>Potencia: 1,4 KW; Flujo nebulizador: 0,75L/min; Altura: 14 mm; Flujo de Plasma: 15L/min y Flujo Auxiliar: 1,50L/min</i>
<i>Sb, Sn, Ta, Ti, V y Zr</i>	<i>Potencia: 1,4 KW; Flujo nebulizador: 0,75L/min; Altura: 13 mm; Flujo de Plasma: 15L/min y Flujo Auxiliar: 1,50L/min</i>
<i>Na, K</i>	<i>Potencia: 0,85 KW; Flujo nebulizador: 1,05L/min; Altura: 9 mm; Flujo de Plasma: 15L/min y Flujo Auxiliar: 1,50L/min</i>

3.2.1.3. ANÁLISIS ELEMENTAL. DETERMINACIÓN DEL CARBONO, HIDRÓGENO, NITRÓGENO Y AZUFRE TOTAL

Esta técnica proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica. Se basa en la completa oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura variable entre 100 y 1000° C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y SO₂, son posteriormente cuantificados mediante celda de infrarrojo, mientras que en el caso de N₂ se cuantifica con una celda de conductividad térmica (**Figura 1**).

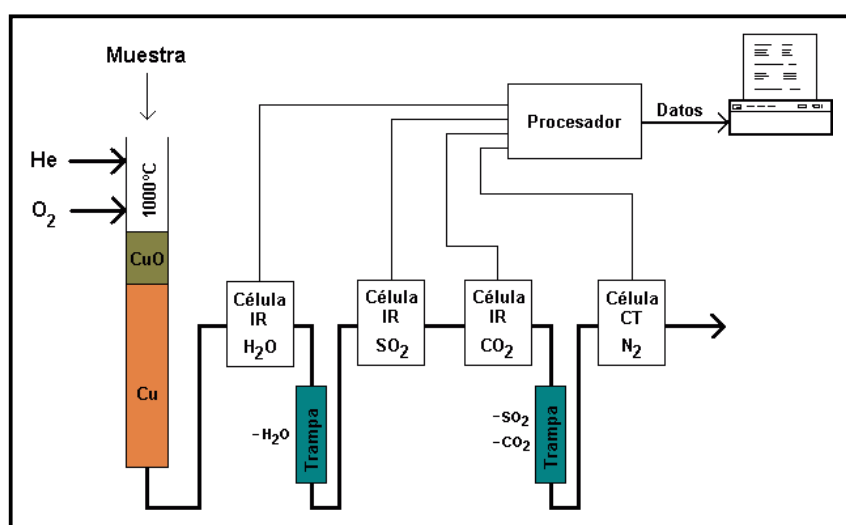


Figura 1. Análisis elemental [2].

La cantidad de muestra utilizada en cada análisis es del orden de 1 mg. Se pueden analizar tanto muestras sólidas como líquidas. Es necesario que la muestra esté finamente dividida y sea homogénea, para obtener resultados repetitivos y representativos.

Las muestras se introducen en cápsulas de estaño, se pesan en una microbalanza y seguidamente se procede a su combustión. El equipo utilizado para esta determinación en el lodo atomizado y lodo Vic es el analizador elemental marca LECO, modelo CHNS-930, y para la determinación del C, H, N del carbón activo se utilizó un equipo automático LECO CHN-2000 y el S en un equipo automático LECO S-144-DR. El coque de petróleo se analizó en un horno LECO S-632.

3.2.1.4. DETERMINACIÓN EN EL CARBÓN ACTIVO AGOTADO Y COQUE DE PETRÓLEO DEL CONTENIDO DE HUMEDAD, PODER CALORÍFICO, PORCENTAJE EN CENIZAS Y AZUFRE TOTAL DE LAS CENIZAS

El contenido de humedad se ha determinado mediante la pérdida de peso en estufa a $105 \pm 2^\circ \text{C}$ durante un tiempo mínimo de secado de 60 minutos, el poder calorífico (PCS) de acuerdo a la Norma **ISO 1928** [3], el porcentaje de cenizas, siguiendo la Norma **UNE 32004** [1] y el contenido en azufre en las cenizas, mediante la Norma **UNE-EN 196-2:2006** [4].

3.2.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA

Se ha analizado la composición de la materia orgánica de los lodos atomizados de ETAP, producto Neutral y lodo de Vic, mediante termoquemólisis o pirólisis metilación, que implica metilación y degradación térmica simultáneas. Para ello se utilizó un pirolizador de punto de Curie Fischer modelo 0316, cuya temperatura de pirólisis era de 590°C , insertado en un cromatógrafo de gases Fisons modelo GC8000. El cromatógrafo de gases estaba acoplado a un espectrómetro de masas Fisons modelo MD800.

Las condiciones cromatográficas fueron:

Temperatura del horno de 50°C durante 1 min. hasta 280°C , a una velocidad de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ y después hasta 320°C a $30^\circ \text{C}/\text{min}$. El gas portador fue helio a flujo constante de 1 ml /min. La temperatura de la interfase de 280°C y la columna cromatográfica fue de tipo ZB-5ms de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . La temperatura del inyector fue de 280°C y el tipo de ionización fue por impacto electrónico a 70 eV con la temperatura de la fuente de 250°C .

También se ha realizado una saponificación y extracción de ácidos grasos de la muestra e inyección directa en un cromatógrafo de gases, siguiendo un protocolo estandarizado para el análisis de los componentes de las paredes celulares de bacterias (MIDI) [5, 6]. Con este procedimiento se identifican los ésteres metílicos de ácidos grasos de las paredes bacterianas, detectando los picos de la muestra mediante interpolación del tiempo de retención utilizando el método de la longitud equivalente de cadena.

Los ácidos grasos fueron designados en la forma X:Y, donde X es el número total de átomos de carbono e Y es el número de dobles enlaces presentes. Si los dobles enlaces

están presentes, su ubicación se expresa mediante wzc o t, donde z indica el número de átomos de carbonos alifáticos extremos de la molécula (w) y c ó t representan la geometría cis o trans, respectivamente. Además, también pueden señalarse la ubicación de los grupos hidroxilo (OH), ciclopropano (cyc o ciclo), o metilo (Me) mediante i (ramificación iso) o a (ramificaciones anteiso).

Las condiciones de análisis fueron las mismas que en el procedimiento anterior excepto:

1. Temperatura del horno 80° C durante 4 min., hasta 120° C a 30° C/min, después hasta 260° C a 5° C/min. y finalmente hasta 310° C a 40° C/min.
2. Gas portador: helio a flujo constante de 1,50 ml/min.

3.2.3. ATAQUE DE TAKASHIMA: MÉTODO DE SEPARACIÓN QUÍMICA CON METANOL Y ÁCIDO SALICÍLICO

Este método se diseñó para separar del clinker del cemento Portland las fases aluminoferríticas de las fases silíceas, disolviendo estas últimas y dejando como residuo las aluminoferríticas [7,8]. En esta tesis se emplea en el **capítulo 7** para analizar el clinker obtenido con Neutral con rampa (1440° C), para ello se toma 1 gramo de muestra y se le añade 6 gramos de ácido salicílico y 40 cm³ de metanol. Se sigue el protocolo de la referencia [7] y las modificaciones de Treviño et al. [8].

3.2.4. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

3.2.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) Y CUANTIFICACIÓN DE FASES APLICANDO EL MÉTODO DE RIETVELD

La difracción de rayos X (DRX) es un método no destructivo que se utiliza para la identificación de compuestos cristalinos o semicristalinos, cada fase cristalina presenta un único difractograma característico de su estructura y composición. Se pueden cuantificar las diferentes fases minerales presentes en un material aplicando *el método Rietveld*.

La metodología de Rietveld combinada con la difracción de rayos X de polvo, es una de las herramientas más poderosas para conocer la composición mineralógica de materiales tecnológicamente importantes, como los cementos. La metodología de Rietveld aporta, además de la composición mineralógica información acerca de la cristalinidad de los componentes que es un parámetro directamente relacionado con la estructura que depende del proceso de enfriamiento del material.

Se utilizaron varios difractómetros para el análisis de las muestras:

Para el lodo atomizado, se utilizó el **difractómetro Philips X'Pert PRO MPD**: Consta de cargador automático y portamuestras giratorio. En el camino del haz incidente el sistema óptico de este equipo consta de un monocromador primario del tipo Johansson con un cristal de Ge (111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática $\text{CuK}\alpha_1$. Las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a $\frac{1}{2}^\circ$ y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. El sistema de detección consiste en un X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de Si colocados en línea, con la longitud activa al máximo.

Los clínkeres obtenidos a 1450°C , de referencia y con lodo atomizado, así como la ceniza de carbón activo y el clínker ceniza a 1450°C se analizaron mediante el **difractómetro Bruker modelo D8 Advance** que consta de un generador de alta tensión de 3 KW, un tubo de rayos X con ánodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$ de 1.54 \AA), que opera habitualmente a 40 kV y 50mA. Detector Lynxeye, que lleva una rendija anti-scatter de 3 mm y un filtro de Ni K-beta (0,5%), sin monocromador.

El resto de residuos (producto neutral y lodo de Vic) así como sus clínkeres y los cementos, se analizaron con el **difractómetro Bruker modelo D8 Advance** que consta de un generador de alta tensión de 2.2 KW, un tubo de rayos X con ánodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha_1$: 1.5406 \AA y $\text{CuK}\alpha_2$: 1.5444 \AA), que opera habitualmente a 40 kV y 30 mA. Detector Lynxeye, que lleva una rendija anti-scatter de 3 mm y un filtro de Ni K-beta (0,5 %), sin monocromador. Tiene una rendija de divergencia variable de 6 mm.

Las muestras antes del análisis por DRX fueron molidas y tamizadas a un tamaño de grano inferior a $45\text{ }\mu\text{m}$ ó $63\text{ }\mu\text{m}$, para obtener una mayor cantidad de partículas y una distribución aleatoria de las mismas. Las condiciones de medida fueron $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ (2\theta)$.

3.2.4.1.1. Método de Rietveld (análisis cuantitativo)

Las fases en las muestras se determinaron cuantitativamente mediante el método de Rietveld [9]. El software utilizado para el análisis cuantitativo fue el GSAS (General Structure Analysis System).

Los dos difractómetros utilizados fueron el Philips X'Pert PRO MPD y el Bruker modelo D8 Advance, las condiciones de medida fueron las mismas para los dos equipos.

Las medidas se realizaron a $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y tiempo total por difractograma de aproximadamente 2 horas con detector X'Celerator (equivalente ~12 horas con detector puntual). El tubo trabajó a 45 kV y 35 mA y la muestra se giró durante la medida a 15 r.p.m.

El análisis se expresa normalizado al 100% de fase cristalina y no se ha analizado el contenido de fase amorfa (es decir no difractante) excepto para la muestra de lodo atomizada (M2) en este caso y para poder cuantificar la fase amorfa se añadió un patrón interno Al_2O_3 (aprox. 30 % en peso). Las muestras antes del análisis fueron molidas y tamizadas a un tamaño de grano inferior a 45 ó 63 μm y para analizar cada una de las fases de las muestras de los difractogramas por el método de Rietveld se utilizaron las fichas JCPDS ("Joint Committee on Powder Diffraction Standards").

3.2.4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Esta técnica fue utilizada para determinar la composición mineralógica del material cristalino y amorfo de las muestras.

La caracterización por espectroscopía IR se realizó a todos los residuos y a sus clínteres así como a todas las materias primas mediante un espectrómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 600 FT-IR; el barrido de frecuencias se realizó entre 4000 y 400 cm^{-1} , realizándose 10 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . El método de registro fue el de la pastilla de KBr. En la preparación de las pastillas se utilizó aproximadamente 1,0 mg de muestra problema y 300 mg de KBr.

3.2.5. COMPORTAMIENTO TÉRMICO

3.2.5.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica se utiliza para conocer las variaciones de peso con la temperatura de las muestras, así como el calor asociado a las transformaciones físico-químicas experimentadas por las muestras durante su calentamiento.

El comportamiento térmico del lodo atomizado, producto Neutral, lodo de Vic y de los crudos elaborados a partir de estos residuos, se estudiaron por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), siendo la velocidad de calentamiento 4° C/min, la máxima temperatura 1050° C y atmósferas de N₂ y de aire. El equipo utilizado fue un SATQ600 de TA instruments. Algunos crudos de cemento y los cementos se estudiaron por ATD/TG/DSC con el mismo equipo, pero su velocidad de calentamiento fue de 10° C/min, la temperatura máxima 1500° C y la atmósfera aire (100 ml/min).

Para el resto de crudos de cemento el equipo empleado fue un analizador térmico STA 409. Para ello se emplearon 250 mg de crudo, la velocidad de calentamiento fue de 4° C/min, desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura máxima de 1500° C y la velocidad de enfriamiento fue de 10° C/min. El ensayo se realizó en atmósfera de N₂, con un flujo dinámico de 100 ml/min. La sensibilidad de la medida fue la máxima permitida por el equipo, ATD 50 µV y TG 250 mg.

3.2.6. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL

3.2.6.1. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

En el lodo atomizado (M2) se estudiaron los entornos en los que se encuentran los átomos de Si y Al a través de resonancia magnética nuclear. Los espectros de estado sólido ²⁹Si y ²⁷Al RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker MLS-400 trabajando a 79,49 y 104,26 MHz, respectivamente, con la técnica MAS, con pulso $\pi/2$ de 4µs y un tiempo de espera entre pulsos de 5s, con una velocidad de giro de la muestra de 4 y 12 kHz y con un número de barridos de 800 y 200 respectivamente para los espectros de ²⁹Si y ²⁷Al. Los patrones usados para ajustar el desplazamiento químico de los núcleos ²⁹Si y ²⁷Al fueron tetrametilsilano (TMS) y una disolución 1M de AlCl₃·6H₂O, respectivamente.

Los residuos y los clínkeres con y sin residuos se estudiaron morfológica y microestructuralmente mediante técnicas microscópicas que describiremos a continuación.

3.2.6.2. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA

La microscopia óptica de luz reflejada se utilizó para conocer la morfología de los clínkeres obtenidos. Muestras de dichos clínkeres se embutieron en resina epoxi y a continuación las probetas se cortaron y se pulieron con lijas de diferente grano y por último las muestras son pulidas con diferentes paños y gel de diamante, el refrigerante

utilizado fue etanol absoluto. Para poder distinguir las fases mineralógicas de los clínkeres, se atacó la superficie pulida con una disolución de Nital (HNO_3 y etanol absoluto [1:1000] en volumen) o con ácido salicílico (0,5 gramos en 50 ml etanol absoluto).

Se empleó un microscopio marca Nikon eclipse ME 600, con un sistema de fotografía digital, TV LENS C-0.45, NIKON Japan.

3.2.6.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)/(BSEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

Con esta técnica podemos conocer la morfología y el análisis elemental de las muestras. Para ello, se produce una interacción del haz de electrones de alta energía (20 KV) sobre una determinada zona de la muestra. En función de los distintos detectores disponibles para recoger dichas señales, si la imagen se obtiene a partir de electrones secundarios se denomina SEM y si es a partir de electrones retrodifundidos BSEM.

El análisis composicional de las muestras se obtiene a través de un análisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX), este método consta de un detector semiconductor que caracteriza los fotones de Rayos X según sus energías incidentes.

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un JEOL modelo JSM-5400 Scanning Microscope, siendo el microanalizador EDX modelo OXFORD que utiliza el programa ISIS LINK.

Las muestras fueron embutidas en resina epoxi, cortadas y pulidas, y a continuación se secaron a vacío y se metalizaron con carbón.

3.2.7. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

3.2.7.1. GRANULOMETRÍA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS LÁSER

La granulometría de difracción de rayos láser se utiliza para determinar la distribución de tamaño de partícula de las muestras. Esta técnica consiste en hacer incidir un rayo láser monocromático a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo portador de la muestra. En este proceso se produce una difracción de la luz que a través de un sistema óptico origina en el detector una figura de difracción (una serie de anillos concéntricos). La intensidad de los anillos es proporcional al número de partículas detectadas por el rayo láser y su forma depende de los diferentes tamaños de partículas existentes.

El estudio se llevó a cabo con un equipo Sympatec Helos 12LA que consta de dos sistemas de alimentación, seco y húmedo, y un rango de medida entre 0,1 μm y 1750 μm . Las muestras pulverulentas se mantienen en suspensión 10 minutos para eliminar las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas entre las partículas, antes de su introducción en el equipo. En el caso de las cenizas el medio es agua y en el caso del cemento el medio es alcohol isopropílico (para evitar su hidratación).

3.2.7.2. SUPERFICIE ESPECÍFICA MEDIANTE EL MÉTODO BET

La determinación de la superficie específica y de la estructura porosa de un sólido se puede realizar a partir de la absorción de un gas por parte de un sólido, mediante el método ideado por Brunauer, Emmet y Teller [10] denominado método BET, que está basado en el modelo cinético de Langmuir en el que la superficie del sólido se considera como un conjunto de puntos de adsorción. La medida de la superficie específica del lodo atomizado y del lodo Vic se efectuó por isotermas de absorción-desorción de N_2 por el método BET mediante el equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2000.

El gas de análisis empleado ha sido N_2 -77K. Previo al análisis, las muestras son desgasificadas a una temperatura de 50° C hasta alcanzar un vacío de 3 - 4 μm de Hg. La cantidad de muestra empleada es aproximadamente 0,5 g.

3.3. METODOLOGÍAS DE TRABAJO

Se ha realizado un estudio experimental de validez tecnológica del uso de los residuos mencionados en la industria cementera para lo que se emplearon diferentes metodologías que se describen a continuación.

3.3.1. ADICIÓN A CEMENTOS (SUSTITUCIÓN PARCIAL DE CLÍNKER DE CEMENTO)

Se estudió la validez tecnológica del lodo atomizado de ETAP (M2) como adición al cemento. Para ello, se determinó:

1. Su capacidad puzolánica
2. Su efecto sobre la hidratación del cemento

3. Su efecto sobre las propiedades físicas y mecánicas de pastas hidratadas y morteros de los cementos obtenidos

3.3.1.1. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD PUZOLÁNICA DE LODOS ETAP

La posible actividad puzolánica del fango atomizado (M2) (**capítulo 4**) se valoró realizando el ensayo de puzolanidad de acuerdo a la Norma **UNE-EN 196-5:2006 [11]**. Para ello se mezclaron cemento CEMI 42,5 R/SR y fango en proporción 75/25; 20g de esta mezcla se añadieron a 100 cm³ de agua, manteniéndolo a 40° C durante 7 días. Al término del ensayo se analizó la concentración de los iones Ca²⁺ y OH⁻ en la disolución y el resultado se representó sobre la curva de saturación de la portlandita, tal y como describe la citada Norma.

3.3.1.2. ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS CON LODOS ETAP

Se estudió la evolución del calor de hidratación de tres mezclas en relaciones en peso (CEM I 42,5 N/SR [100/0], CEM I 42,5 N/SR/lodo [90/10] y CEM I 42,5 N/SR/lodo [70/30] por calorimetría de conducción isoterma usando para ello un calorímetro THAM AIR de TA Instruments. La calorimetría se realizó a 25° C, el peso del cemento o de la mezcla (cemento /lodo) fue de 5 g y el agua de amasado de 2 g. El tiempo de amasado de las muestras fue de 3 minutos.

Las pastas hidratadas de la mezcla I 42,5 N/SR/lodo [70/30] a 6,15 y 24 horas, previa parada de la reacción de hidratación con acetona (45 s) y con etanol al 99 % en volumen (15 s), se caracterizaron mineralógicamente (DRX y FTIR).

Las pastas curadas a 1, 2, 7 y 28 días se trataron con acetona para parar la reacción de hidratación y después se caracterizaron mineralógicamente a través de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía IR (FTIR).

El comportamiento térmico de las pastas se estudió por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), siendo la velocidad de calentamiento 10° C/min, la máxima temperatura 1050° C y la atmósfera aire.

La porosidad de las pastas se determinó mediante porosimetría de mercurio (Hg) en un equipo marca Micromeritics (Autopore IV 9500 V1.05), que alcanza una presión de 33000 psia (228 MPa), lo que equivale a la determinación de tamaños de poro de hasta 0,0055 µm y su análisis morfológico y microestructural se realizó mediante SEM/BSE/EDX.

3.3.1.3. EFECTO DEL LODO ETAP SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE PASTAS Y MORTEROS

Se prepararon 4 mezclas de cemento CEM I 42,5 R/SR-lodo atomizado en relaciones en peso 90/10; 80/20; 75/25 y 70/30 y se determinó la demanda de agua y el tiempo de fraguado del cemento y de las mezclas cemento/lodo atomizado de acuerdo con la Norma **UNE-EN 196:3:2005+A1:2009** [12]; con esos mismos materiales se elaboraron probetas prismáticas de 4x4x16 cm de mortero normalizado (la relación árido-cemento fue de 3/1 y la de agua/cemento 1/2) y se determinaron las resistencias a compresión y flexotracción en una prensa Ibertest (Autotest -200/10-SW) a los 2 y 28 días de curado en cámara a 21° C y 100 % de humedad relativa. Asimismo y de acuerdo a la Norma **UNE-EN 196-1:2005** [13], se determinó también el escurrimiento de los morteros frescos.

Se seleccionaron 3 mezclas de cemento CEM I 42,5 N/SR-lodo atomizado en relaciones en peso 100/0, 90/10 y 70/30 y se amasaron pastas de los tres cementos (las 3 mezclas) a consistencia normal usando para ello las relaciones agua/cemento de 0.254 para (CEM I 42,5 N/SR); 0.314 para (CEM I 42,5 N/SR-fango 90/10) y 0.330 para (CEM I 42,5 N/SR-fango 70/30) previamente determinadas. Con estas pastas se elaboraron probetas prismáticas de 1x1x6 cm que se curaron en cámara a 21° C y 100 % de HR (humedad relativa) y se rompieron a compresión y flexotracción a 1, 2, 7 y 28 días con la misma prensa.

3.3.2. UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DEL TRATAMIENTO DEL AGUA COMO MATERIA PRIMA EN LA ELABORACIÓN DE CRUDOS DE CEMENTO: SUSTITUCIÓN PARCIAL DE CALIZAS O ARCILLAS NATURALES

Se elaboraron crudos a partir de materias primas industriales (caliza, arcilla y arena) y cada uno de los residuos descritos usando la máxima dosificación posible para obtener crudos con módulos silícicos ($M_s = 2.25-2.30$), fundentes ($M_F = 1.50-1.54$) y grado de saturación de cal ($LSF = 98.00-103.32$). Con las materias primas industriales se hicieron crudos similares que se utilizaron como referencia.

La metodología empleada en la preparación de los crudos fue:

Inicialmente las materias primas se secaron en estufa a 100° C, pero los residuos (producto Neutral, lodos atomizados, ceniza de carbón...) no se secaron inicialmente. A continuación se pesaron las materias primas en las cantidades obtenidas por los cálculos de dosificación

y se homogeneizaron en una túrbula durante 1 hora. Para favorecer la buena homogeneización de la mezcla se añadió etanol (96 % en volumen) en un mortero de ágata y se mezcló durante 30 minutos hasta preparar una suspensión líquida. Y por último el exceso de etanol se eliminó al colocar el mortero con la suspensión en una lámpara de infrarrojo hasta su total eliminación.

3.3.3. APTITUD A LA COCCIÓN DE LOS CRUDOS: CLINKERIZACIÓN

Una vez dosificadas, mezcladas y homogeneizadas las materias primas, se hicieron pastillas cilíndricas de 2 cm de diámetro y de 4 g de peso (aproximadamente) que se sometieron a tres tratamientos isotérmicos (clinkerización) a 1400°, 1450° y 1500° C, durante 30 minutos. El equipo utilizado para la clinkerización fue un horno eléctrico de laboratorio con barras marca SUPERKANTHAL que alcanza temperaturas de hasta 1600° C. Finalizados los tratamientos térmicos las muestras extraídas del horno se enfriaron al aire.

Los clínkeres así obtenidos se molieron en un mortero de ágata, se tamizaron a una granulometría inferior de 63 μm y se determinó el contenido de cal libre de acuerdo a la Norma **UNE 80243:2002** [14]. Las muestras molidas a diámetro inferior a 45 μm se utilizaron para el resto de los ensayos.

3.3.3.1. MÉTODOS DE EVALUACIÓN

La reactividad del crudo depende según Bucchi [15] de:

- ✚ La composición química del crudo, definida por el contenido en los cuatro óxidos fundamentales como son CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 y los módulos LSF, Ms y M_F relacionan el contenido de estos óxidos (*ver apartado 1.6.2.1. de la Introducción*).
- ✚ La composición mineralógica de las materias primas que forman el crudo y su estado de reactividad. La reactividad de las fases mineralógicas depende fundamentalmente del tipo de estructura, del tamaño de grano, de la dispersión y del desorden reticular.
- ✚ El tamaño de partícula de las materias primas.
- ✚ La homogeneidad química, mineralógica y granulométrica.

La aptitud a la cocción de los crudos se relaciona con la velocidad de combinación del CaO durante un proceso térmico. Para evaluar la contribución del residuo al contenido total de CaO libre de los clínkeres obtenidos a 1400° y 1500° C, se han utilizado las ecuaciones empíricas [1 y 2] desarrolladas por Miller [16]. Estas ecuaciones tienen en cuenta parámetros químicos y el tamaño de las partículas que forman el crudo y son:

$$\text{CaO}_{1400^{\circ}\text{C}} = 0,31 (\text{LSF}-100) + 2,18 (\text{M}_s-1,8) + 0,33\text{C}_{125} + 0,73\text{Q}_{45} + 0,34\text{Aq} \quad [1]$$

$$\text{CaO}_{1500^{\circ}\text{C}} = 0,21 (\text{LSF}-100) + 1,59 (\text{M}_s-1,9) + 0,22\text{C}_{125} + 0,40\text{Q}_{45} + 0,08\text{Aq} \quad [2]$$

Donde, **LSF**- factor de saturación de cal, **M_s**- módulo silícico, **C₁₂₅**- % de caliza con un tamaño de grano >125 µm, **Q₄₅**- % de arena > 45 µm, **Aq** -el % de material arcilloso > 63 µm.

Si aplicamos las ecuaciones [1] y [2] a los crudos elaborados, se puede calcular la cal libre que tendrán los clínkeres obtenidos a las dos temperaturas de acuerdo con los modelos de predicción de Miller.

3.3.4. IMPACTO AMBIENTAL

Para determinar el impacto ambiental que generan los lodos se ha utilizado el método de lixiviación según la norma **prEN 12457-2** [17], correspondiente al test de lixiviación de residuos granulares y lodos, con una relación líquido /sólido de 10 l/kg, para materiales de tamaño inferior a 4 mm. Es un test de lixiviación que se enmarca en la normativa europea.

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] **UNE 32004** “Combustibles Minerales Sólidos. Determinación de Cenizas”
- [2] <http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/microanalisis/servicios>
- [3] **ISO 1928** “Solid Mineral Fuels-Determination of gross calorific value by the calorimeter bomb method and calculation of net calorific value”
- [4] **UNE-EN 196-2:2006**, Método de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químicos de los cementos.
- [5] **MIDI (1990)** “Identification of bacterial by gas chromatography of cellular fatty acids”, Technical note 101, MIDI, Newark, USA.

- [6] Saiz-Jimenez C. and de Leeuw J.W., (1986) “Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 9, pp. 99-119.
- [7] S. Takashima, Semento Gijutzu Tempo XII, (1958), pp.12-13.
- [8] F. Treviño, M.T. Blanco, (1983) “Determinación de la composición mineralógica del clinker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X”, Materiales de la Construcción, 190-191, pp. 103-114.
- [9] Rietveld H.M., (1969) “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, Journal of Applied Crystallography, 2, pp.65-71.
- [10] Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E., (1938) “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, Journal of the American Chemical Society, 60, pp.309-319.
- [11] **UNE-EN 196-5:2006**, Método de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos.
- [12] **UNE-EN 196-3:2005+A1:2009**, Método de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- [13] **UNE-EN 196-1:2005**, Método de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- [14] **UNE 80243:2002**, Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol.
- [15] Bucchi R., (1980) “Influence de la nature et de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus”, VII Congreso Internacional de la Química del Cemento, Francia, Paris, I, pp. I-1/3-I-1/43.
- [16] Miller F.M., (1981) “La microscopie dans l’évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation”, Ciments, Betons, Plâtres, Chaux 731, 4, pp. 212-218.
- [17] European Standard: **prEN 12457-2** (2002) “Characterisations of waste –Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm”.

Capítulo 4

LODOS ATOMIZADOS DE ETAP

4. LODOS ATOMIZADOS DE ETAP

4.1. INTRODUCCIÓN

Los fangos producidos en una Estación de Tratamiento de Agua Potable (ETAP) han de ser gestionados y para ello Aguas de Barcelona ha implementado un proceso de tratamiento de los mismos que permite reducir su volumen en mas de 600 veces y da lugar a un material pulverulento de fácil manejo, que podría ser valorizado en la industria del cemento o del hormigón [1].

En España una parte considerable de los residuos generados en la ETAP son depositados en vertederos. El secado por atomización de dichos fangos, reduciría su volumen un 75 % y generaría un producto seco (solo contienen 5 % de humedad) que aunque conserva parte de la materia orgánica y no se ha tratado a temperatura suficiente como para destruir la estructura cristalina de sus constituyentes inorgánicos y transformarlos en ceniza, es fácilmente manejable y cuya valorización en la industria del cemento se pretende estudiar en este trabajo.

El volumen de lodos de aguas residuales (EDAR) es muy superior al de aguas potables (ETAP) y consecuentemente hay mucha mayor información e investigación entorno a ello. De acuerdo con Cyr et al. [2] un 22 % de los lodos producidos en USA y un 15 % de los producidos en Europa se incineran y las cenizas obtenidas (SSA) (1,2MT entre Europa y USA) se han de gestionar. Diversos investigadores han estudiado la capacidad puzolánica de esas cenizas [3-7], las propiedades de morteros y hormigones elaborados con cementos conteniendo las cenizas [8-14], la mayor parte de estos trabajos se refieren al reciclado de lodos de aguas residuales y sólo alguno incluye los lodos de las ETAP.

Respecto a estos últimos Kikuchi [15] a escala piloto (50 T/día) produce clinker a partir de una mezcla de cenizas de la incineración de residuos sólidos municipales, cenizas de incineración de lodos de depuradora de agua potable y caliza. Asimismo, determina el fraguado y las resistencias a compresión del cemento elaborado a partir de dicho clínter concluyendo que la calidad del cemento resultante es suficiente para que el cemento pueda ser utilizado. Además, se observa que en la prueba piloto no se produce contaminación secundaria. Concluye que el 50 % de las materias primas para la producción de cemento puede ser obtenido a partir de cenizas de incineración de residuos sólidos municipales.

Lin y colaboradores [16,17], estudiaron las características de hidratación y propiedades de 3 tipos de cemento (llamados eco-cementos), cuyas materias primas son diferentes tipos de cenizas de lodos (incluidos los de tratamiento de aguas residuales, y los de ETAP), piedra caliza así como escorias de acerías y los comparó con los de un cemento Portland ordinario para después producir clinker. Los resultados indican que es factible el uso de cenizas de lodos y escorias de fabricación de acero para sustituir hasta un 20 % de los componentes minerales de la materia prima del cemento. Los módulos utilizados son: Módulo Silíceo: (1,9-3,2), módulo fundente: (1,7-2,3) y grado de saturación de cal: (0,8-0,95).

De la revisión bibliográfica se concluye que todos los autores utilizan las cenizas de la calcinación de los fangos como materia prima en la elaboración de crudos de cemento o como posible adición activa y el motivo es la gran cantidad de agua que los fangos contienen, que los invalida para ser incluidos en un molino de crudo o para ser añadidos directamente en la homogeneización de la harina cruda. Sin embargo la calcinación previa de fangos requiere instalaciones y una energía adicional que hace el proceso poco viable.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el fango de ETAP sometido al proceso de secado por atomización descrito (*apartado 1.2.3.1.1*), y evaluar su posible uso como materia prima o como adición en la industria del cemento.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL FANGO ETAP ATOMIZADO

El análisis de los elementos mayoritarios del fango atomizado se realizó por fluorescencia de rayos X y la concentración de elementos minoritarios se determinó en un espectrofotómetro de plasma ICP-AES. El C total, H y N se determinó con un horno Leco 930 y la pérdida por calcinación a 1000° C en una mufla de laboratorio.

Se ha analizado la composición de la materia orgánica del Fango ETAP mediante termoquemólisis, que implica metilación y degradación térmica simultáneas y se ha realizado una saponificación y extracción de ácidos grasos de la muestra e inyección directa en un cromatógrafo de gases, siguiendo un protocolo estandarizado para el análisis de los componentes de las paredes celulares de bacterias (MIDI) [18].

El comportamiento térmico se estudió por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), siendo la velocidad de calentamiento $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la máxima temperatura 1050°C y los análisis se realizaron tanto en atmósfera de N_2 como de aire. Adicionalmente se calentó el fango atomizado a 500°C durante 30 minutos; el producto obtenido se caracterizó por DRX y FTIR y se determinó el carbono total sobre el producto obtenido.

A fin de identificar los procesos que dan lugar a algunas señales de los termogramas se hicieron calentamientos isoterms del fango atomizado (M2) a diferentes temperaturas (400°C , 500°C , 600°C y 700°C) por períodos de 30 minutos; el producto obtenido se caracterizó por DRX y FTIR y se determinó el carbono total y el azufre en los mismos con un horno Leco.

Para realizar la cuantificación por DRX se añadió Al_2O_3 (aprox. 30 % en peso) como patrón interno del amorfo presente en la muestra y se hizo la cuantificación aplicando el método de Rietveld.

Los entornos en los que se encuentran los átomos de Si y Al en el fango se estudiaron a través de resonancia magnética nuclear de ambos núcleos.

La medida de la superficie específica se efectuó por isoterms de absorción-desorción de N_2 por el método BET. El estudio morfológico-textural se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

Para determinar el impacto ambiental que generan estos lodos se ha utilizado el método de lixiviación enmarcado en la normativa europea prEN 12457-2 [19], correspondiente al test de lixiviación de residuos granulares y lodos, para materiales de tamaño inferior a 4 mm, utilizando agua destilada, agitando durante 24 horas y con una relación líquido/sólido de 10:1 (l/kg).

La posible actividad puzolánica del fango se valoró realizando el ensayo de puzolanidad de acuerdo a la norma UNE-EN 196-5:2006 [20]. Al término del ensayo se analizó la concentración de los iones Ca^{2+} y OH^- en la disolución y el resultado se representó sobre la curva de saturación de la portlandita, indicando el carácter puzolánico o no de la muestra.

4.2.2. FANGOS ETAP ATOMIZADOS COMO ADICIÓN AL CEMENTO

Para estudiar la validez tecnológica del fango ETAP atomizado como adición al cemento portland se mezcló con 2 cementos CEMI 42,5 N/SR y CEMI 42,5 R/SR cuya caracterización mineralógica se realizó por DRX y FTIR.

Ambos cementos se mezclaron con distintas proporciones de fango ETAP atomizado y se determinó la demanda de agua y el tiempo de fraguado de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-3:2005+A1:2009 [21].

Se seleccionaron 3 mezclas CEMI 42,5 N/SR / fango ETAP en proporciones 100/0, 90/10 y 70/30 (en peso) con las que se realizó el estudio.

Se estudió la evolución del calor de hidratación de las tres mezclas por calorimetría de conducción. La calorimetría se realizó a 25° C, el peso del cemento o de la mezcla fue de 5 g y el agua de amasado de 2 g.

Se amasaron pastas de los tres cementos (las 3 mezclas) a consistencia normal usando para ello las relaciones agua/cemento de 0.254 para (CEMI42,5 N/SR); 0.314 para (CEMI42,5 N/SR-fango 90/10); y 0.330 para (CEMI42,5 N/SR-fango 70/30) previamente determinadas. Con estas pastas se elaboraron probetas prismáticas de 1x1x6 cm que se curaron en cámara a 21° C y 100 % de HR (humedad relativa) y se rompieron a compresión y flexotracción a 1, 2, 7 y 28 días.

Las pastas curadas a 1, 2, 7 y 28 días se trataron con acetona para parar la reacción de hidratación y después se caracterizaron mineralógicamente a través de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía IR (FTIR). El comportamiento térmico de las pastas se estudió por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), siendo la velocidad de calentamiento 10°C/min, la máxima temperatura 1050° C y la atmósfera aire. La porosidad de las pastas se determinó mediante porosimetría de Hg y su análisis morfológico y microestructural se realizó mediante SEM/BSE/EDX.

Con 4 mezclas de cemento CEM I 42,5 R/SR-fango en relaciones en peso 90/10; 80/20; 75/25 y 70/30 se elaboraron probetas prismáticas de 4x4x16 cm de mortero normalizado (con relación árido/cemento de 3/1 y la de agua/cemento 1/2) y se determinaron las resistencias a compresión y flexotracción a 2 y 28 días, determinándose también el escurrimiento de los morteros frescos (Norma UNE-EN 196-1:2005 [22]).

4.2.3. FANGOS ETAP ATOMIZADOS COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

Para valorar el uso del fango como materia prima en la elaboración de crudos de cemento Pórtland se hizo un estudio comparativo de la aptitud a la cocción de dos crudos de cemento, uno de ellos (crudo de referencia), elaborado con materias primas industriales (caliza, arcilla, arena), y el segundo (crudo M2) elaborado con las mismas materias primas pero utilizando el fango en sustitución de la arcilla. El Fe_2O_3 usado en ambos casos fue un reactivo químico de laboratorio. Ambos crudos se diseñaron con los mismos módulos silícicos ($M_S = 2,30$) y de fundentes ($M_F = 1,50$) e igual grado de saturación de cal ($\text{LSF} = 98,00$).

El análisis de los elementos mayoritarios de todas las materias primas se hicieron por fluorescencia de rayos X (FRX). La concentración de elementos minoritarios se determinó en un espectrofotómetro de plasma ICP-AES. Se determinó también la pérdida por calcinación a 1000°C en una mufla de laboratorio.

La caliza utilizada en la elaboración de los crudos se molió a tamaño inferior a $125\ \mu\text{m}$; la arena y la arcilla a tamaño inferior a $45\ \mu\text{m}$. La muestra de fango se utilizó sin moler con la granulometría de origen.

El comportamiento térmico de los dos crudos, se estudió por ATD/TG/DSC, siendo la velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$, la máxima temperatura 1500°C , la atmósfera aire ($100\text{ml}/\text{min}$).

Una vez dosificadas, mezcladas y homogeneizadas las materias primas, se hicieron pastillas cilíndricas según la metodología del *apartado 3.3.3*.

Los clínkeres así obtenidos se molieron a tamaño inferior a $63\ \mu\text{m}$, y se determinó su cal libre de acuerdo a la Norma UNE 80243:2002 [23].

Los clínkeres obtenidos a 1450°C se caracterizaron mineralógicamente por FTIR y por difracción de rayos X (DRX). El análisis cuantitativo de las fases cristalinas de los clínkeres se hizo aplicando el método Rietveld.

Porciones de los dos clínkeres se embutieron en resina, se cortaron, se pulieron y se estudiaron por microscopía óptica de luz reflejada. El estudio morfológico-textural se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

Se estudió la evolución del calor de hidratación de los 2 clínkeres por calorimetría de conducción. La calorimetría se realizó a 25° C, el peso del cemento o de la mezcla fue de 5 g y el agua de amasado de 2,5 g. (con relación agua/cemento de 1/2).

4.3. RESULTADOS

4.3.1. CARACTERIZACIÓN

4.3.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En la **Tabla 1** se muestra el análisis químico del fango (en adelante M2) para los elementos mayoritarios y los minoritarios y en la **Tabla 2** se presenta el contenido en C total, hidrógeno y nitrógeno de la muestra.

Tabla 1 Análisis químico del fango M2 expresado en óxidos. Análisis elemental realizado por FRX (mayoritarios) e ICP (minoritarios).

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	PC*
M2	29,63	17,57	5,18	0,15	2,15	11,85	0,34	6,09	2,85	0,56	0,94	0,16	22,70

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

(ppm)	BaO	CdO	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	PbO	ZnO	ZrO	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃
M2	435,4	<2,28	12,25	62,84	61,33	64,89	<10,77	186,71	65,78	482,99	72,22	389,19	1,91

Tabla 2 Análisis del C, H y N del fango M2.

(%)	C total	H	N
M2	5,10	1,20	0,47

Los cuatro óxidos principales identificados fueron de silicio, aluminio, calcio, sodio y hierro (Na₂O > Fe₂O₃). La pérdida por calcinación a 1000° C es de 22,7 % y en ella estará incluida la pérdida de humedad, la materia orgánica, deshidroxilaciones de filosilicatos, descarbonatación de carbonato., etc. Destacar el elevado contenido en álcalis en la muestra, sobre todo en Na₂O, así como el de fósforo, con concentraciones en P₂O₅ próximas al 1 % en peso. El % de N está dentro del error del equipo (± 0,3 %).

4.3.1.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA

Los análisis se han hecho siguiendo dos métodos diferentes, uno del total de la muestra mediante termoquemólisis o pirolisis-metilación simultánea, que arroja una composición de ácidos grasos, alcanos y alquenos (**Figura 1**) y otro, mediante saponificación y extracción de ácidos grasos e inyección directa en un cromatógrafo (**Figura 2**). Los dos métodos dan resultados similares. Así el cromatograma de ión total del lodo presenta picos de alcanos y alquenos (mayoritariamente de 16 C) pero sobre todo ácidos grasos en el rango C₁₂-C₂₂. Los ácidos grasos aparecen como sus derivados metilados y se asignarían a la presencia de estos mismos en la muestra. La presencia de alcanos y alquenos puede deberse a una degradación térmica de los propios ácidos grasos, dada la elevada temperatura de análisis, que descarboxila el ácido graso, produciendo los alcanos y alquenos correspondientes con un átomo de carbono menos.

La saponificación produce un cromatograma más limpio, donde se observan y separan perfectamente los ácidos grasos (**Figura 2**).

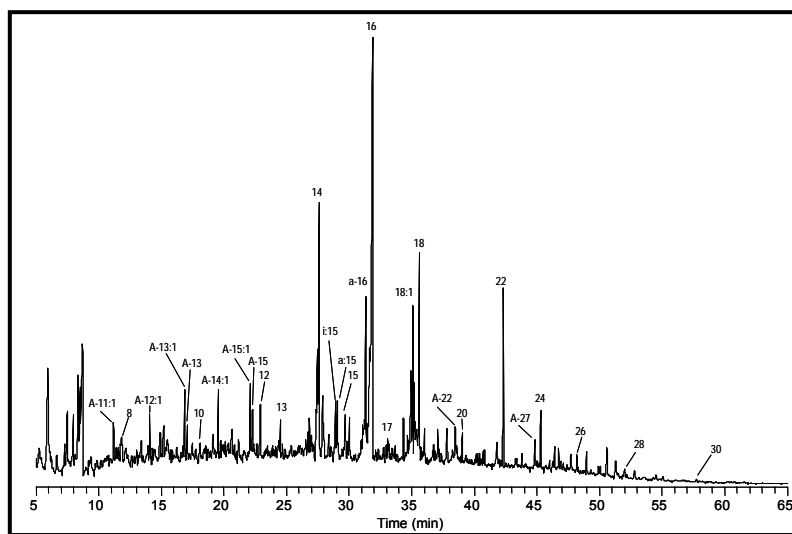


Figura 1. Cromatograma de la pirólisis –metilación del lodo M2. n→números de carbonos de los respectivos ácidos grasos A-n→alcanos; A-n:1→ alquenos.

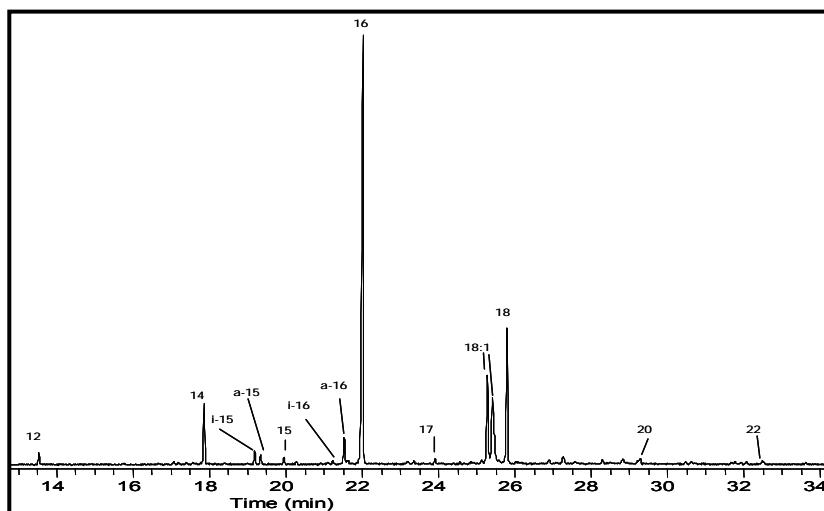


Figura 2. Cromatograma de la saponificación del lodo M2. n→números de carbonos de los respectivos ácidos grasos.

4.3.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

A través de DRX se identifican: mica, calcita, cuarzo, clorita y feldespato como fases cristalinas mayoritarias en el fango M2 (**Figura 3**).

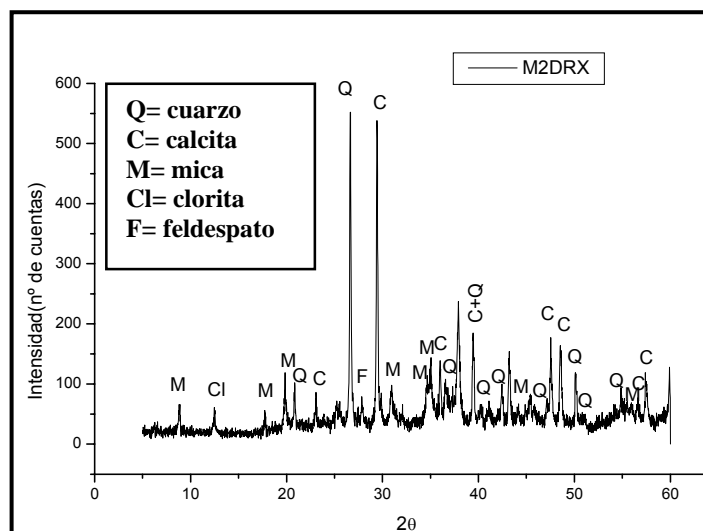


Figura 3. Difractograma de la muestra M2.

Debido a que el difractograma presentaba una subida del fondo por la presencia de un material amorfo, la muestra M2 se mezcló con Al_2O_3 (aprox. 30 % en peso), para cuantificar dicho contenido. El contenido de amorfo calculado incluye todo el material que no tiene orden a larga distancia (minerales amorfizados, materia vítrea, etc.), pequeñas fases cristalinas no identificadas (que estén por debajo de 0,5 % en peso); además de los defectos de los cristales y bordes de grano en las fases cristalinas cuantificadas.

El análisis cuantitativo obtenido por el método Rietveld se presenta en la **Tabla 3** y en la **Figura 4** se muestra el difractograma del análisis de Rietveld. La fase cristalina mayoritaria es la moscovita, y la componente amorfa medida es del 35,2 %. Para identificar cada una de las fases cristalinas de la muestra del difractograma por el método de Rietveld se utilizaron las fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”). En la **Tabla 3** se presentan los resultados.

Tabla 3. Composición mineralógica del fango (% en peso).

FASE	FÓRMULA QUÍMICA	% EN PESO	JCPDS
<i>Moscovita</i>	$(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	25,9(4)	82-0576
<i>Clorita</i>	$(Mg_3Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	4,6(2)	24-0506
<i>Dolomita</i>	$CaMg(CO_3)_2$	3,1(1)	84-2065
<i>Anortoclasa</i>	$(Na,K)AlSi_3O_8$	2,3(2)	76-0803
<i>Cuarzo</i>	SiO_2	11,6(1)	46-1045
<i>Anatasa</i>	TiO_2	0,5(1)	86-1157
<i>Calcita</i>	$CaCO_3$	16,7(1)	05-0586
<i>Amorfo</i>		35,2 (5)	83-2080

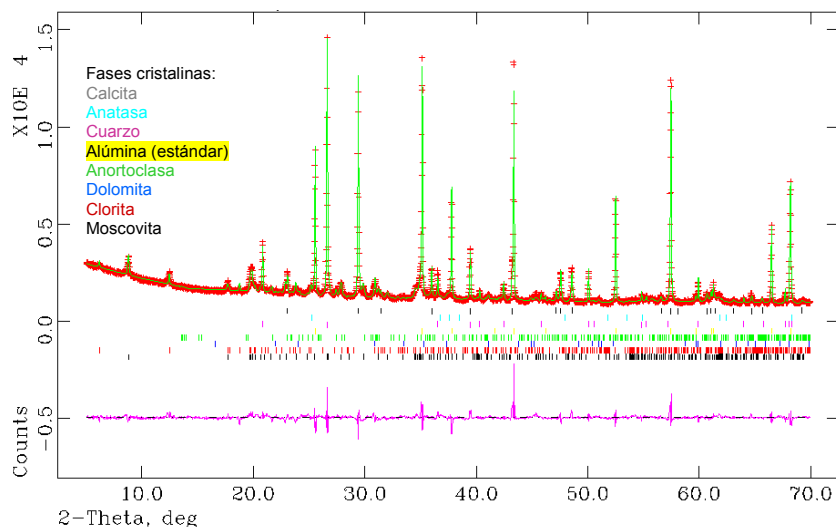


Figura 4. Difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (+++), calculado (—) y curva diferencia (—) obtenido en el refinamiento de Rietveld de la muestra **M2**. Se indica el color con el que aparecen reseñados las reflexiones de cada fase (líneas verticales coloreadas de la parte inferior).

El ajuste dado en la **Figura 4** es bastante bueno, ya que la curva de diferencia (línea rosa) es bastante plana. El factor de desacuerdo final [24] fue $R_{wp} = 5,25 \%$, valor aceptable ya que es bajo [25].

El espectro FTIR del fango (**Figura 5**), presenta una banda aguda de intensidad media hacia 3617 cm^{-1} que es debida a vibraciones ν_1 O-H de grupos hidroxilos parcialmente solapado con otra banda ancha en 3441 cm^{-1} debida a las mismas vibraciones de los enlaces O-H del agua. La vibración de deformación H-O-H del agua aparece a 1649 cm^{-1} . Hacia 1434 y 875 cm^{-1} aparecen las bandas de tensión ν_3 y de deformación ν_2 de los grupos C-O de la calcita. Las bandas en 1160 , 1080 , 793 y 778 cm^{-1} (doblete) son debidas a vibraciones de tensión de los enlaces Si-O del cuarzo y la banda a 470 cm^{-1} es debida a vibraciones de deformación del Si-O también del cuarzo. En la zona de vibración de tensión asimétrica de enlaces Si-O de silicatos o Si-O-Al de silicato-aluminatos aparece una banda ancha y muy intensa con máximo hacia 1030 cm^{-1} , que está solapada con las bandas del cuarzo de esta zona del espectro, estas mismas vibraciones también se pueden observar a menores números de onda, en este caso aparecen como un hombro (912 cm^{-1}). Estas bandas junto con la banda a 528 cm^{-1} y las dos mencionadas en 3617 y 3441 cm^{-1} , se

corresponden con la bandas de illita –montmorillonita [26]. La banda a 1797 cm^{-1} es debida a la vibración de los grupos $\text{C}=\text{O}$ de COOH (ácidos carboxílicos) [27,28] de la materia orgánica del lodo. Finalmente indicar que las bandas de la dolomita no se ven con claridad en el espectro.

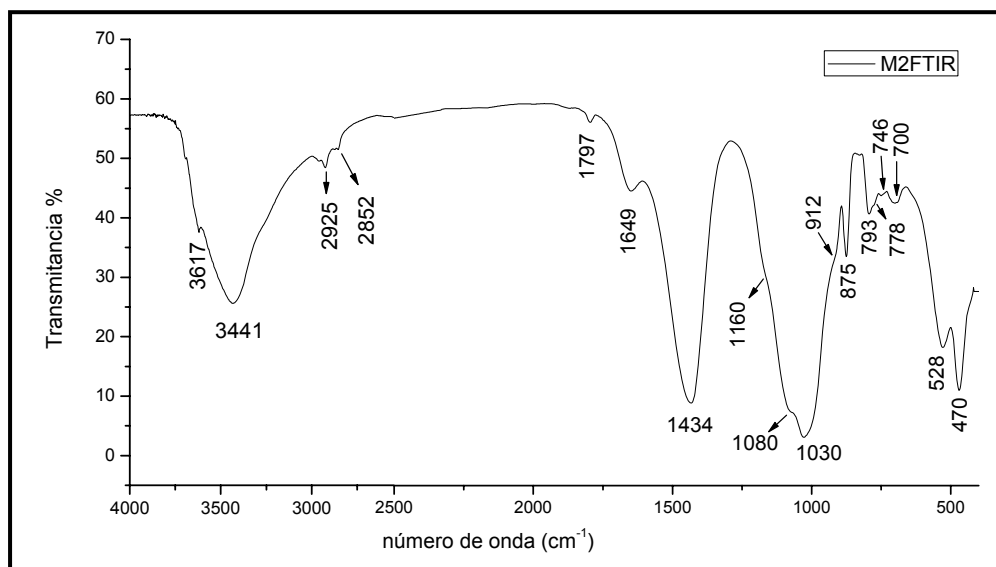


Figura 5. Espectro FTIR del fango.

4.3.1.4. COMPORTAMIENTO TÉRMICO

En las **Figuras 6 y 7** se muestran las curvas ATD/TG y DTG del fango M2 obtenidas en atmósferas de N_2 y en aire. La muestra pierde masa de modo continuo en el intervalo de temperaturas estudiadas y cualquiera que sea la atmósfera de trabajo, sin embargo la curva DTG (**Figura 7**) muestra modificaciones importantes en la velocidad de pérdida de peso, lo que da cuenta de los distintos procesos que se suceden y se solapan. La pérdida total de masa en atmósfera de aire es del 24,3 % y en atmósfera de N_2 25,6 %, esta diferencia se puede deber a la heterogeneidad de las muestras o bien a que en la muestra registrada en aire se haya producido alguna oxidación.

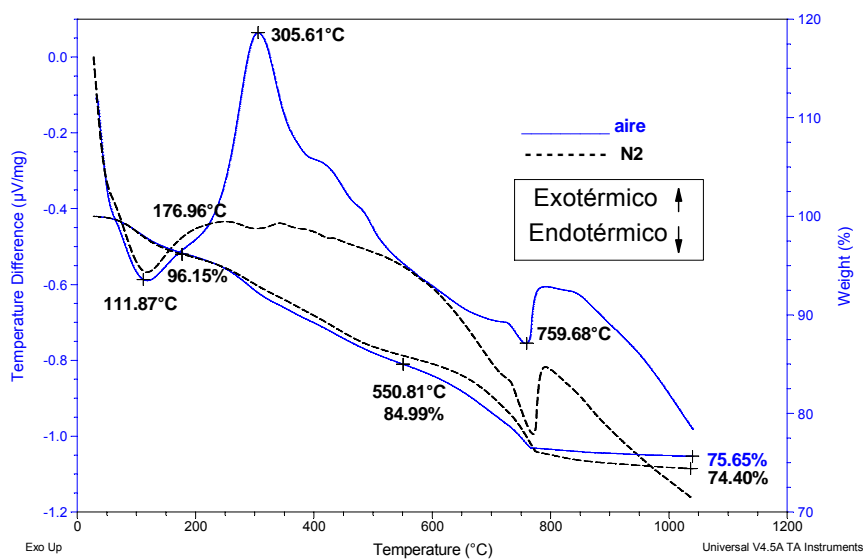


Figura 6. Termogramas ATD/TG del lodo atomizado M2. Línea negra en atmósfera de N_2 y línea azul en atmósfera de aire.

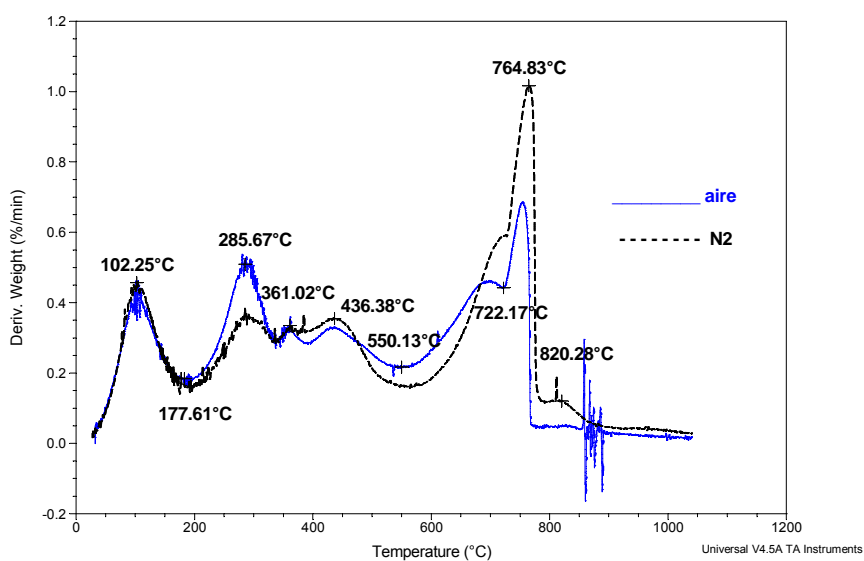


Figura 7. DTG del fango M2. Línea negra en atmósfera de N_2 y línea azul en atmósfera de aire.

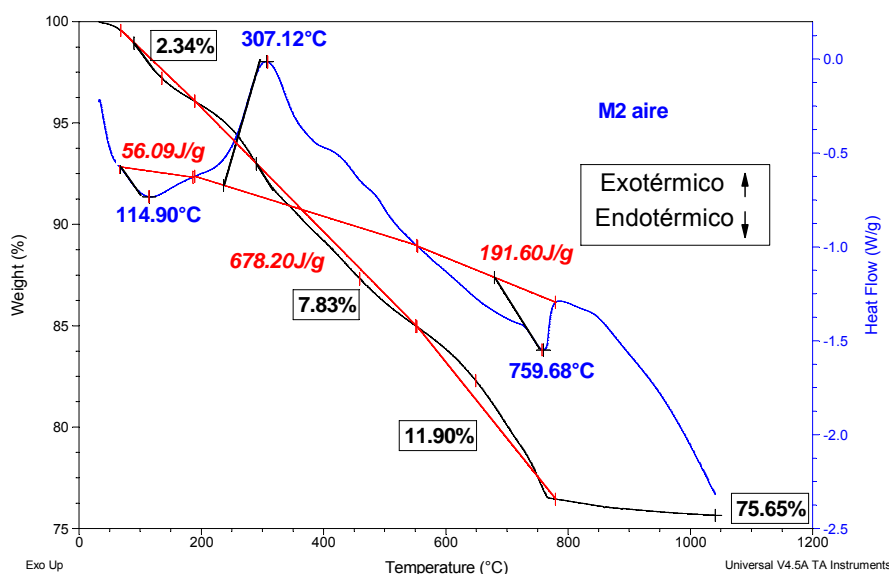


Figura 8. Termogramas DSC/TG del lodo atomizado M2 en aire.

Las curvas de ATD del fango en aire y en N₂ (**Figura 6**) presentan dos señales endotérmicas con mínimos en 112 y 760° C correspondientes respectivamente a pérdidas de humedad y agua de hidratación de materia orgánica el primero y a la descomposición térmica de carbonatos y pérdidas de agua de la mica el segundo. De acuerdo con los estudios de Mackenzie [29] sobre dos moscovitas naturales, éstas comienzan a deshidroxilarse a 700° C y pierden alrededor del 4,5 % de su peso entre 700 y 950° C. Las entalpías de ambos procesos son -56 J/g y -192 J/g respectivamente (**Figura 8**).

La señal endotérmica hacia 750-760° C en ambas curvas de ATD del fango (**Figura 6**) es muy asimétrica, y engloba procesos que se solapan y entrañan pérdida de masa (del 11,9 %), que comienzan hacia 550° C (**Figura 7**) y aumenta su velocidad de pérdida de masa de modo importante a 722° C.

En el ATD registrado en atmósfera de aire (**Figura 6**), se observa además una fuerte señal exotérmica, con máximo en 305° C, ausente en el registrado en atmósfera de N₂, señal debida a la combustión de la materia orgánica que contiene el material; la pérdida de masa asociada a este pico es de 7,8 % y su entalpía es de 678 J/g (**Figura 8**).

A fin de conocer la naturaleza de las transformaciones que experimenta el fango con la temperatura, observadas por ATD/DSC/TG y DTG se realizaron los tratamientos isotermos del mismo (2 gramos de muestra durante 30 minutos a 400-500-600 y 700° C). En la **Figura 9** se presentan los DRX de las muestras así tratadas y en la **Tabla 4** los contenidos en carbono total y azufre de las mencionadas muestras.

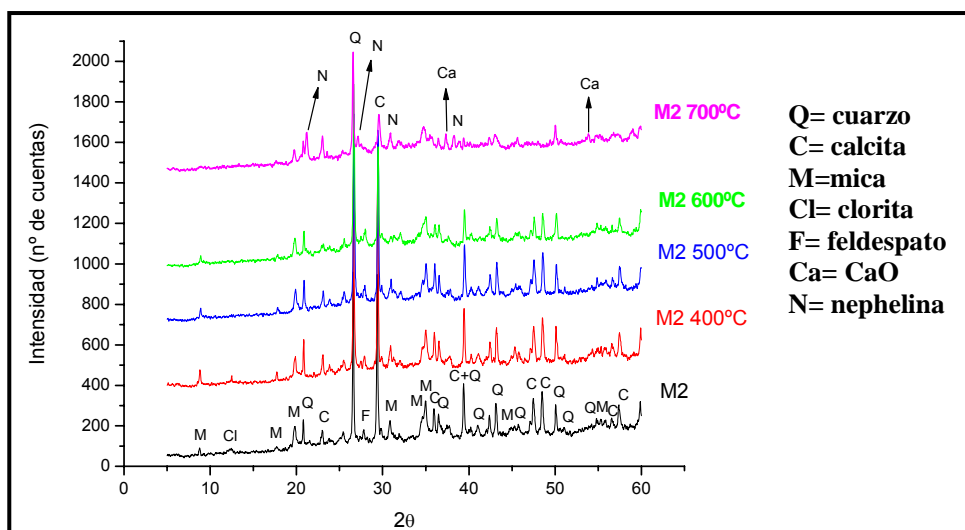


Figura 9. Difractogramas del fango M2 tratado 30 minutos a diferentes temperaturas.

Hasta 400° C no se observa ningún cambio en el difractograma respecto al del fango M2 original. En el difractograma de 500° C desaparece la clorita (clinocloro) cuyo máximo aparecía a $2\theta = 12,5^\circ$. En el de la muestra tratada a 600° C disminuyen en intensidad las reflexiones de la calcita (CaCO_3), y en el de 700° C desaparecen las reflexiones de la mica y feldespato, disminuyen las del cuarzo y sobre todo las de la calcita y se registran reflexiones nuevas debidas a CaO ($2\theta = 37,33^\circ$; $2\theta = 53,92^\circ$) y a un producto de la reacción de los silico-aluminatos, Nephelina: NaAlSiO_4 ($2\theta = 21,18^\circ$; $2\theta = 27,15^\circ$; $2\theta = 29,61^\circ$; $2\theta = 30,84^\circ$; $2\theta = 38,27^\circ$).

El espectro FTIR de la muestra (**Figura 10**), tratada a 400° C es igual que el de la muestra original (**Figura 5**); en el espectro de la muestra tratada a 500° C se observa un acusado ensanchamiento de las bandas de tensión Si-O, (zona $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) solapándose las del cuarzo con las de feldespatos, filosilicatos etc; las de $793\text{ y }778\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces Si-O del cuarzo, se hacen más pequeñas. Las bandas de $528\text{ y }3617\text{ cm}^{-1}$ se hacen menos intensas y corresponden con bandas de

illita –montmorillonita, mientras que las bandas de carbonatos se ven ligeramente menos intensas.

El espectro del fango tratado a 600° C experimenta una fuerte modificación: desaparecen las bandas de tensión y deformación del agua, disminuyen intensamente las bandas de carbonatos y se desplaza el máximo de la banda principal de tensión Si-O hacia números de onda más bajos. Cuando al tratamiento es de 700° C, se observa a 3640 cm^{-1} una pequeña banda asignable a la vibración de tensión O-H de la portlandita, lo que indica que ha habido una pequeña meteorización de la muestra y desaparecen las bandas de la calcita. La banda mas intensa de vibraciones de tensión antisimétrica Si-O se hace más aguda y se sitúa en 984 cm^{-1} , y aparece una banda nueva de intensidad media en 693 cm^{-1} , estas bandas podrían corresponder con las de nephelina (NaAlSiO_4) [30,31]. Las bandas de absorción que aparecen hasta 500° C a 2925 y 2852 cm^{-1} son debidas a grupos alifáticos de metileno asignados a las grasas y lípidos y un pequeño hombro en 1797 cm^{-1} indica grupos C= O de COOH (ácidos carboxílicos) [27,28] correspondientes a la materia orgánica del lodo, éstas bandas desaparecen a 600° C.

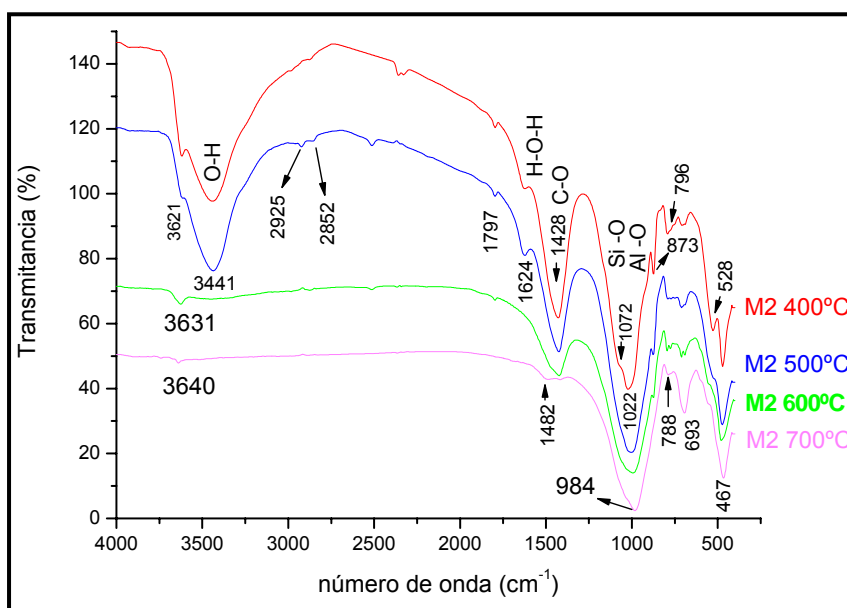


Figura 10. Espectro FTIR del fango atomizado (M2) a diferentes temperaturas.

El contenido en carbono inorgánico del fango determinado tras calcinar el mismo durante 30 minutos a 500° C es decir, a temperatura posterior a la del pico de combustión de la

materia orgánica, es de 2,19 % (**Tabla 4**). La materia orgánica sufre el proceso de combustión a 300° C y el carbono es asignado a la calcita y dolomita del lodo M2 cuantificadas por DRX. El contenido en C y S total de estas muestras se presenta en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Contenido en C y S total en las muestras tratadas 30 minutos a diferentes temperaturas.

MUESTRA	F. ORIGINAL	F. 400 °C	F. 500 °C	F. 600 °C	F. 700 °C
% C	5,10	3,14	2,19	1,34	0,61
% S	0,07	0,11	0,12	0,13	0,14
S/[SO ₃]	0,18	0,27	0,29	0,32	0,20

4.3.1.5. ENTORNOS DEL Si Y EL Al ESTUDIADOS POR ²⁹Si y ²⁷Al MAS RMN

En la **Figura 11** se muestran los espectros ²⁹Si MAS RMN y ²⁷Al MAS RMN del fango M2, y en la **Tabla 5** los principales parámetros del análisis de dichos espectros.

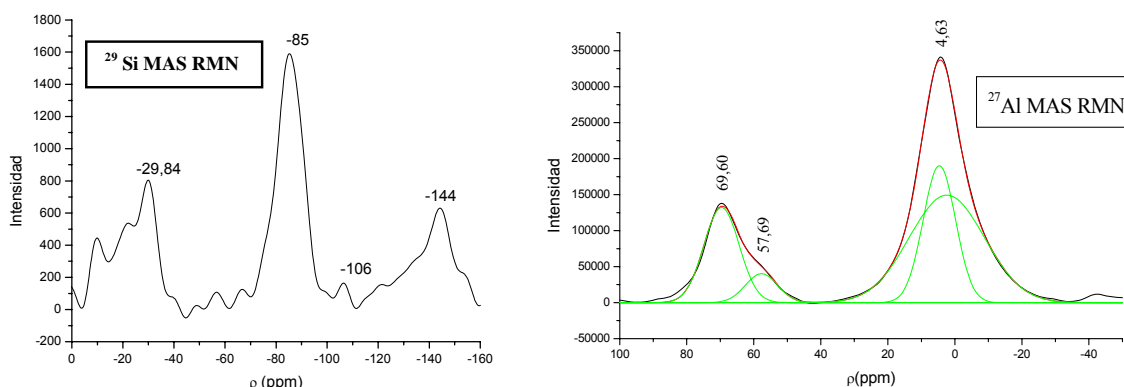


Figura 11. Espectro de ²⁹Si y ²⁷Al MAS RMN del fango.

El espectro del núcleo de ²⁹Si muestra una intensa y ancha (22 ppm) banda central a -85 ppm y dos bandas laterales de rotación, debidas a la presencia de hierro paramagnético. El desplazamiento químico de la banda central (-85 ppm) se asemeja a las descritas previamente para las moscovitas [29,32]. En muestras de mica con bajo contenido en

hierro, Sanz y Serratosa [33] resuelven 3 bandas (-81, -85 y -89 ppm) que asignaron a Si (SiAl₂); Si (Si₂Al) y Si (Si₃). En muestras de mica sintéticas con diferentes cargas (Na-n-micas n=2, 3, 4) resuelven hasta 5 señales entre -74,5 ppm y -93,5 ppm [34]. La banda hacia -106 se debe al cuarzo que contiene la muestra (Si (4Si)). Las bandas del NaKAlSi₃O₈ estarían en la zona de -92 y -104 ppm [35].

El espectro del núcleo de ²⁷Al presenta dos bandas anchas de elevada intensidad, una centrada en 4,63 ppm característica de Al octaédricamente coordinado y la otra con máximo en 69,60 ppm característica de Al en coordinación tetraédrica, el pequeño hombro a 57,69 ppm también se debe a Al tetraédrico. La deconvolución de la banda octaédrica, se puede ajustar bien a la experimental, considerando dos componentes, situadas ambas casi en el mismo desplazamiento químico, que se interpretan como debidas a dos fases una mas cristalina y ordenada (la de menor anchura) y la otra mas ancha debido a su menor cristalinidad. Sanz et al. [33] sitúan la banda de aluminio octaédrico de la moscovita en 1,5 ppm, y Mackenzie [29] en torno a 0 ppm mientras que Woessner [36] lo situa en -3,5 ppm; Welch [37] sitúa en 8,3 ppm la banda octaédrica del clinoclore. La banda en la posición correspondiente a Al tetraédrico tiene también dos componentes una a 69,6 ppm que se interpreta como debida al Al que sustituye al Si en la capa tetraédrica de la mica [33,34 y 38] y en el clinocloro [37] y el otro a 57, 69 característico del Al que sustituye al Si en la red tridimensional de los feldespatos [39].

Tabla 5. Datos de la deconvolución de los espectros RMN de núcleos de Al

δ (ppm)	ANCHURA	ÁREA	% ÁREA
69,60 \pm 0,4	10,5 \pm 1,5	1740172	19,74
57,69 \pm 1,9	9,54 \pm 2	482111	5,47
4,63 \pm 0,2	9,67 \pm 0,6	2395798	27,17
2,39 \pm 0,4	22,42 \pm 1,2	4198250	47,62

De acuerdo con los datos mostrados en la **Tabla 5** el 75 % del Al se encuentra coordinado octaédricamente, mientras que solo el 25 % lo está tetraédricamente.

4.3.1.6. CURVA GRANULOMÉTRICA

En la **Figura 12** se muestra la curva granulométrica y la distribución de tamaño de partícula del fango M2. El tamaño medio de partícula de 23,84 μ m y el 90 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 50 μ m. Se observa que la distribución es unimodal con el peso específico de la muestra de 2,2 g/cm³.

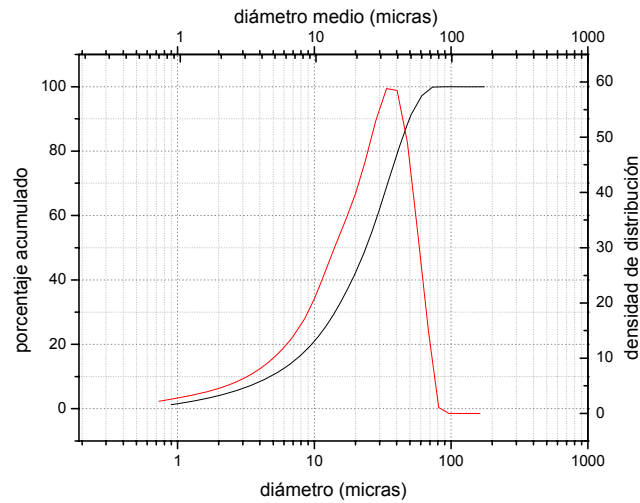


Figura 12. Curva granulométrica y distribución del tamaño de partícula del fango M2.

4.3.1.7. SUPERFICIE ESPECÍFICA BET

En la **Figura 13** se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la muestra M2. La superficie específica BET es de $3,29 \text{ m}^2/\text{g}$, el diámetro medio de poro en desorción es de $22,09 \text{ nm}$, la microporosidad de $0,0209 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la **Figura 14** se muestra la distribución del tamaño de poros en desorción, observándose la presencia de poros de pequeño tamaño entre los puntos 1 y 2 de la gráfica, que corresponden a tamaños entre $3,5 - 4,4 \text{ nm}$. Entre los puntos 3 y 4 de la gráfica, la muestra presenta un número de poros más grandes con tamaños entre $65 \text{ y } 130 \text{ nm}$.

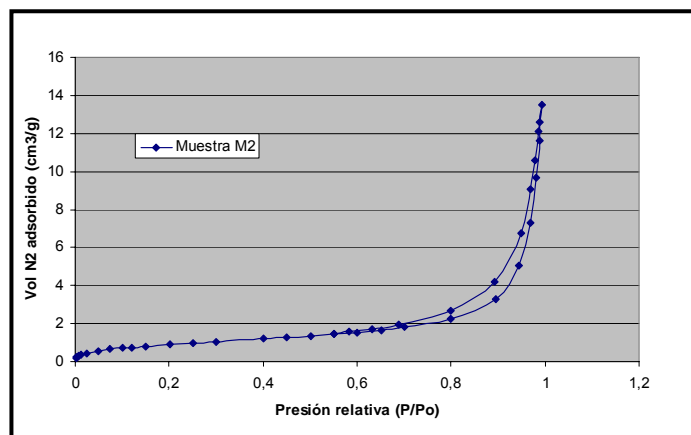


Figura 13. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 .

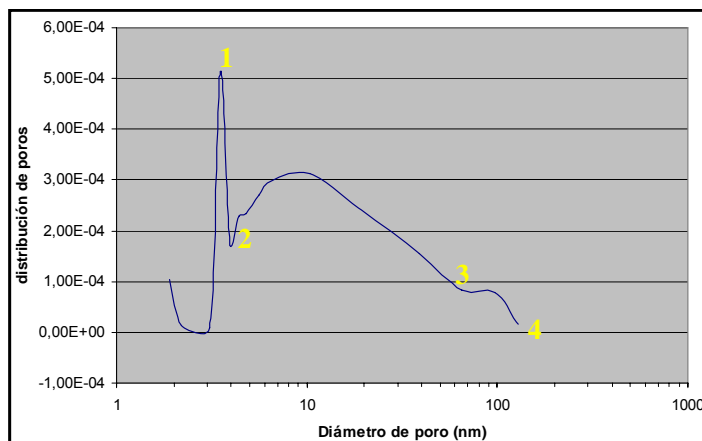


Figura 14. Distribución del tamaño de microporos en el fango M2.

4.3.1.8. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La **Figura 15** muestra una imagen general obtenida por SEM del lodo, en la que se pueden ver partículas de distintos tamaños. La forma de las partículas es redondeada, con aspecto poco cristalino, si bien muchas de ellas presentan morfología laminar superpuesta a la redondeada y otras forma anular. Los análisis y el aspecto de diversas partículas de tamaño de 35-55 μm y el de las partículas de 15-20 μm , se muestran en la **Tabla 6** y **Figura 16**.

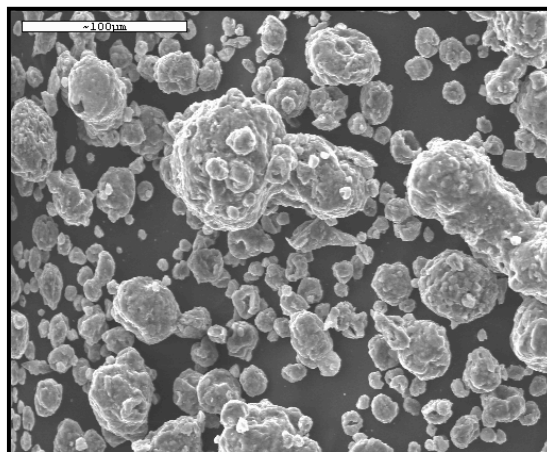


Figura 15. Vista general de la morfología de las partículas del fango.

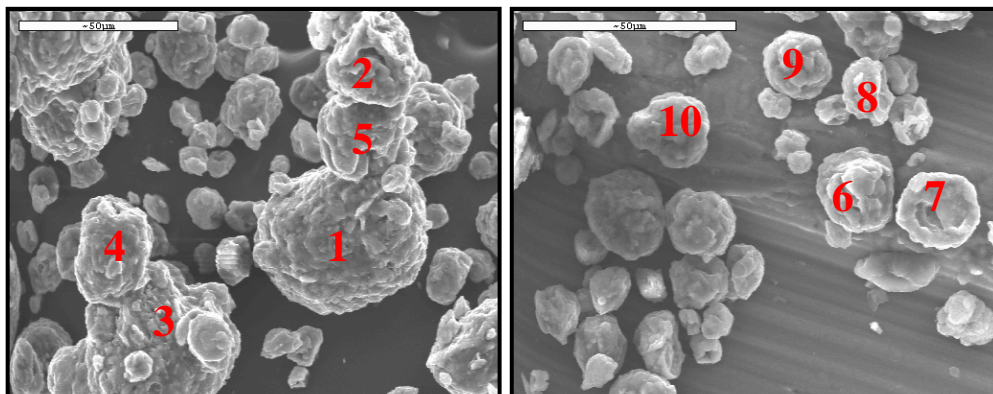


Figura 16. Aspecto de partículas de tamaño en rango 35-55 μm (izq.) y en el rango 15-20 μm (drcha) del lodo M2.

El análisis de las partículas es bastante variable, los elementos mayoritarios son el Si, Al, Na y Ca; no parece haber sin embargo diferencias composicionales en función del tamaño de las partículas salvo en el contenido en Na, ligeramente mas alto en las mas grandes. En la **Tabla 6** se muestran también los valores de estos análisis corregidos teniendo en cuenta la pérdida por calcinación del lodo a fin de facilitar la comparación con los datos de FRX. Nuevamente sorprende en el análisis los valores tan elevados de Na que no están en consonancia con los análisis realizados por FRX.

Esta discordancia podría interpretarse como debida a los propios métodos de medida ya que en el microanálisis se determina la composición de un volumen muy pequeño y superficial de las partículas, que puede estar enriquecido en los elementos más solubles, que se han depositado en superficie tras la evaporación del agua, mientras que el análisis por FRX se realiza sobre todo el volumen de la muestra.

Tabla 6. Análisis químico de las partículas obtenido por EDX del fango M2 (% en peso).

	35-55 μm	Correc. PC	15-20 μm	Correc. PC	FRX
Na_2O	$16,51 \pm 2,06$	12,77	$11,18 \pm 1,97$	8,64	6,09
MgO	$1,58 \pm 0,12$	1,22	$2,10 \pm 0,50$	1,62	2,15
Al_2O_3	$24,57 \pm 3,29$	18,99	$24,71 \pm 4,00$	19,10	17,57
SiO_2	$38,10 \pm 6,54$	29,45	$42,42 \pm 3,93$	32,79	29,63
SO_3	$1,10 \pm 0,21$	0,85	$0,80 \pm 0,24$	0,62	0,34
K_2O	$3,27 \pm 0,83$	2,53	$2,95 \pm 0,44$	2,28	2,85
CaO	$9,16 \pm 3,06$	7,08	$10,08 \pm 2,72$	7,79	11,85
Fe_2O_3	$5,70 \pm 2,05$	4,41	$5,76 \pm 1,11$	4,45	5,18

PC: pérdida por calcinación a 1000° C

4.3.1.9. IMPACTO AMBIENTAL DEL LODO ATOMIZADO (M2)

Para determinar el impacto ambiental que genera este lodo atomizado se ha utilizado el método de lixiviación según la norma prEN 12457-2 [19]. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 7**. Los datos que aparecen en Verde indican que supera el límite de residuo inerte y los que aparecen en Rosa que supera el límite de residuo no peligroso. El pH de este lodo atomizado es de 11,2 y su conductividad es de 11900 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 7. Resultados de la lixiviación del lodo M2 mg/kg de muestra seca, según la norma prEN 12457-2.

mg/kg	M2	INERTE	NO PELIGROSO	PELIGROSO
<i>Cl</i>	2160	800	15000	25000
<i>F</i>	57	10	150	500
<i>SO₄⁻²</i>	1880	1000	20000	50000
<i>As</i>	24,82	0,5	2	25
<i>Ba</i>	2,3	20	100	-----
<i>Cd</i>	< 0,001	0,04	1	5
<i>Cr</i>	0,65	0,5	10	70
<i>Cu</i>	24,3	2	50	100
<i>Hg</i>	0,001	0,01	0,2	2
<i>Mo</i>	0,04	0,5	10	30
<i>Ni</i>	12,68	0,4	10	40
<i>Pb</i>	0,08	0,5	10	50
<i>Sb</i>	0,16	0,06	0,7	5
<i>Se</i>	0,62	0,1	0,5	7
<i>Zn</i>	2,34	4	50	200
<i>V</i>	4,8	-----	-----	-----

Nota: No existen límites del V según la directiva UNE de vertederos.

El test de lixiviación del lodo atomizado (M2) clasifica este lodo como residuo no inerte ya que la concentración de metales pesados (As, Cr, Cu, Ni, Sb y Se) además de cloruros, fluoruros y sulfatos es superior al límite establecido. Tampoco lo podemos considerar como residuo no peligroso ya que la concentración de As, Ni y Se también es superior.

El lodo sobrepasa los límites establecidos por la norma europea prEN 12457-2 [19] para el depósito en vertedero, y por lo tanto se trata de un **residuo contaminante**. Es necesario ver cómo se comportarán en una matriz como el cemento Pórtland.

4.3.1.10. ESTUDIO DE LA CAPACIDAD PUZOLÁNICA DEL LODO ATOMIZADO

La disolución del ensayo de puzolanidad (UNE-EN 196-5:2006 [20]) contiene $[\text{OH}] = 102 \text{ mmol/l}$ y $[\text{CaO}] = 4,11 \text{ mmol/l}$. Estos valores representados en el diagrama CaO-OH, se encuentran prácticamente sobre la curva de saturación de la portlandita, indicando que la disolución no está sobresaturada en dicha fase, como suele ser habitual en cementos sin adición puzolánica, pero tampoco está situado en una zona de franca insaturación, como suele ocurrir cuando se trata de una adición puzolánica. Por lo tanto no está claro el carácter puzolánico del lodo atomizado.

4.3.2. LODOS ETAP COMO ADICIÓN AL CEMENTO

4.3.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO DE LOS CEMENTOS. AGUA DE CONSISTENCIA Y TIEMPO DE FRAGUADO

Para estudiar la validez tecnológica del fango ETAP atomizado como adición al cemento portland se mezcló con 2 cementos CEMI 42,5 N/SR y CEMI 42,5 R/SR cuya composición química se muestra en la **Tabla 8** y cuya caracterización mineralógica se realizó por DRX y FTIR.

Tabla 8. Análisis químico de los cementos CEM I 42,5N/SR y CEM I 42,5 R/SR expresado en óxidos.

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC*
CEMI N/SR	19,01	4,06	4,73	0,03	1,64	62,40	3,19	0,07	0,66	0,23	0,04	3,02
CEMI R/SR	20,80	2,79	6,61	0,19	4,03	57,24	4,1	0,65	0,56	0,08	0,22	3,50

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

La demanda de agua y el tiempo de fraguado de los cementos y las mezclas se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Agua necesaria para la consistencia normal y los tiempos de fraguado inicial y final de los cementos y mezclas cemento/lodo.

MUESTRAS	CONSISTENCIA		TIEMPO DE FRAGUADO	
	AGUA (g)	CONSIST (mm)	INICIAL	FINAL
<i>CEMI42,5 R/SR</i>	177	33	4h 35'	6h 5'
<i>90% CEMI42,5 R/SR + 10% F</i>	220	33	4h 40'	8h 25'
<i>80% CEMI42,5 R/SR + 20% F</i>	208	33	13'	1h 13'
<i>75% CEMI42,5 R/SR + 25% F</i>	207	34	1h 7'	6h 30'
<i>70% CEMI42,5 R/SR + 30% F</i>	183	36	2h 12'	14h 12'
<i>CEMI42,5 N/SR</i>	127	33	3h 3'	4h 8'
<i>90% CEMI42,5 N/SR + 10% F</i>	157	35	-	-
<i>70% CEMI42,5 N/SR + 30% F</i>	165	36	-	-

El espectro FTIR de la muestra CEM I 42,5N/SR anhidro (**Figura 17**), presenta una banda ancha a 3435 cm^{-1} debida a las vibraciones de los enlaces O-H del agua. La vibración de deformación H-O-H del agua aparece a 1625 cm^{-1} . Hacia 1430 y 876 cm^{-1} aparecen las bandas de tensión ν_3 y de deformación ν_2 de los grupos C-O de la calcita y a 713 cm^{-1} debida a vibraciones de deformación en el plano ν_4 C-O del mismo compuesto. Presenta una fase sulfatada, del tipo de la basanita, ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$), ya que aparecen las vibraciones ν_3 de los grupos SO_4 en 1152 , 1116 y 1098 cm^{-1} y los ν_4 en 660 y 600 cm^{-1} . En la zona de vibración de tensión de enlaces Si-O de silicatos aparece una banda hacia 927 cm^{-1} , con dos hombros, el primero a 876 cm^{-1} y el segundo a 841 cm^{-1} , que son características de la alita y la belita, junto con la banda intensa hacia 520 cm^{-1} . La banda a 448 cm^{-1} es característica de vibraciones Al-O de ferritos.

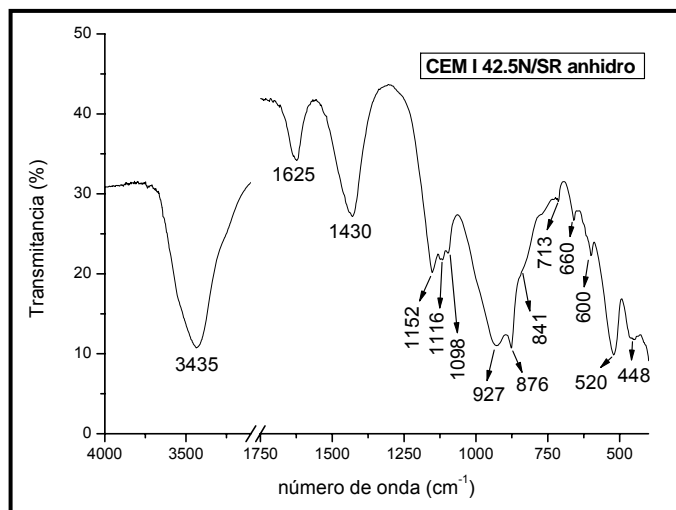


Figura 17. Espectro FTIR del CEM I 42,5 N/SR anhidro.

El espectro FTIR de la muestra CEM I 42,5R/SR anhidro (**Figura 18**), presenta bandas similares a las del CEM I 42,5 N/SR excepto la señal a 720 cm^{-1} característica de vibraciones Al-O de aluminio tetraédrico en la brownmillerita, visible en este caso, y las bandas de la fase sulfatada (basanita) debidas a vibraciones ν_3 de los grupos SO_4 , que aparecen menos resueltas.

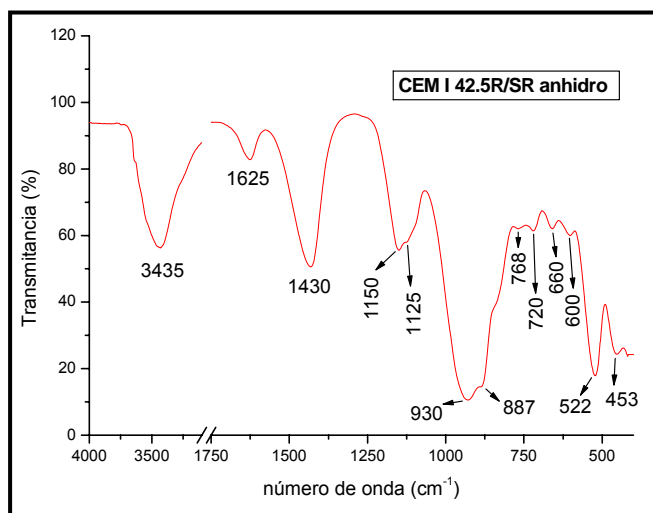


Figura 18. Espectro FTIR del CEM I 42.5 R/SR anhidro.

A través de DRX (**Figura 19**) se identifican alita, belita, calcita, yeso y brownmillerita como fases cristalinas mayoritarias en el cemento CEM I 42,5 N/SR . No se ha observado la presencia de basanita identificada por FTIR. Y en el caso del CEM I 42,5 R/SR (**Figura 20**) se identifican las mismas fases cristalinas mayoritarias que en el cemento CEM I 42,5 N/SR excepto el yeso y tampoco se observa la presencia de basanita identificada por FTIR.

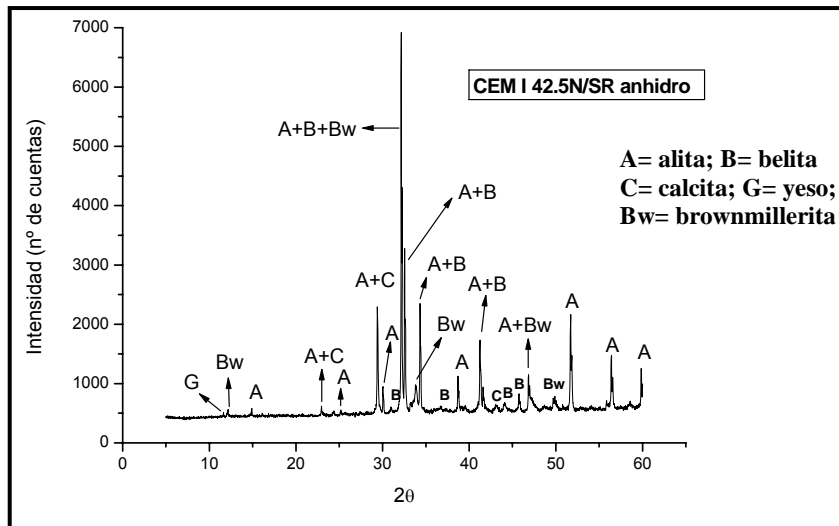


Figura 19. DRX del CEM I 42,5 N/SR anhidro.

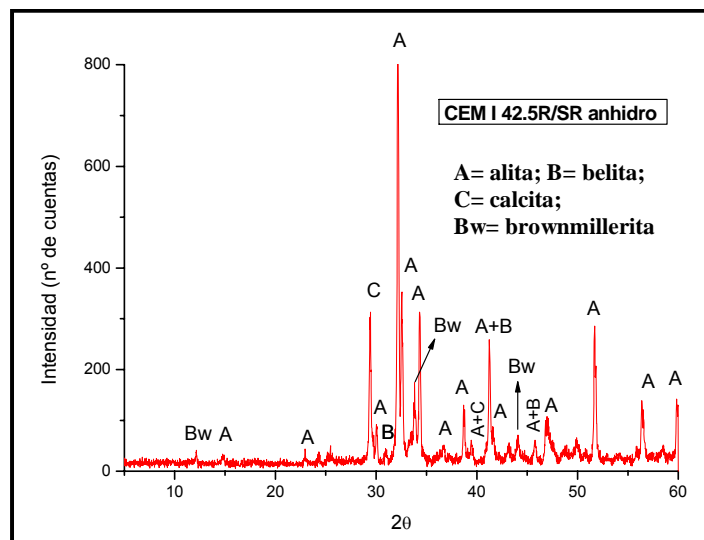


Figura 20. DRX del CEM I 42.5 R/SR anhidro.

4.3.2.2. CALORIMETRÍA DE CONDUCCIÓN

Se estudió la influencia de la adición del fango M2 sobre la hidratación del cemento mediante calorimetría de conducción.

La **Figura 21** muestra la evolución del calor en el proceso de hidratación de las tres pastas (CEM I 42,5N/SR, CEM I 42,5N/SR-M2 (90-10) y CEM I 42,5N/SR-M2 (70-30)) y en la **Tabla 10** se presentan algunos datos extraídos de las curvas calorimétricas.

En la curva de evolución de calor de la pasta de cemento se observan las clásicas etapas de hidratación inicial, con una primera señal intensa exotérmica, cuyo registro no fue completo, y que se debe al proceso inicial de disolución e hidrólisis de las fases del cemento, seguido de un período de escasa actividad térmica (período de inducción) que cuando finaliza da comienzo a la etapa intermedia de hidratación con un incremento de la velocidad de desprendimiento de calor (período de aceleración) que mas adelante decae (período de desaceleración), a cuyo término comienza el período estacionario o de difusión [40].

La sustitución del 10 % de cemento por fango M2 produce un alargamiento importante del período de inducción, de más de 6 horas, así como del tiempo al que se produce el máximo flujo de calor desprendido; el calor total a las 160 horas disminuye un 15 % respecto al mostrado por el cemento sin adición, pero solo un 6 % si se expresa en J/g de cemento.

La sustitución del 30 % de cemento por fango produce severas alteraciones en la curva de flujo de calor. Son tres las señales exotérmicas registradas cuyos datos aparecen en la **Tabla 10**. La tercera señal claramente corresponde a los períodos de aceleración y desaceleración de la hidratación del cemento y se produce a tiempos mucho mas largos que en las dos muestras anteriores. Las otras dos señales son de difícil interpretación. La primera tiene el máximo a las dos horas, tiempo al cual finaliza el período de inducción en el cemento sin adición de fango, lo que indica que dicha adición está retrasando los procesos de disolución inicial del cemento debido al carácter hidrófobo de los ácidos grasos que contiene [41]. Los iones alcalinos también podrían reaccionar con los ácidos grasos del lodo atomizado [41] o inhibir la normal hidratación de los silicatos cálcicos alargando el período de inducción [42]. alguna de estas dos señales iniciales podría corresponder a la hidratación de la basanita con formación de yeso o a la formación de etringita. El calor total desprendido por esta muestra a las 160 horas es inferior al de la

muestra del cemento sin adición, pero si se tiene en cuenta la dilución y se expresa en J/g de cemento, la disminución es solo del 1,5 %.

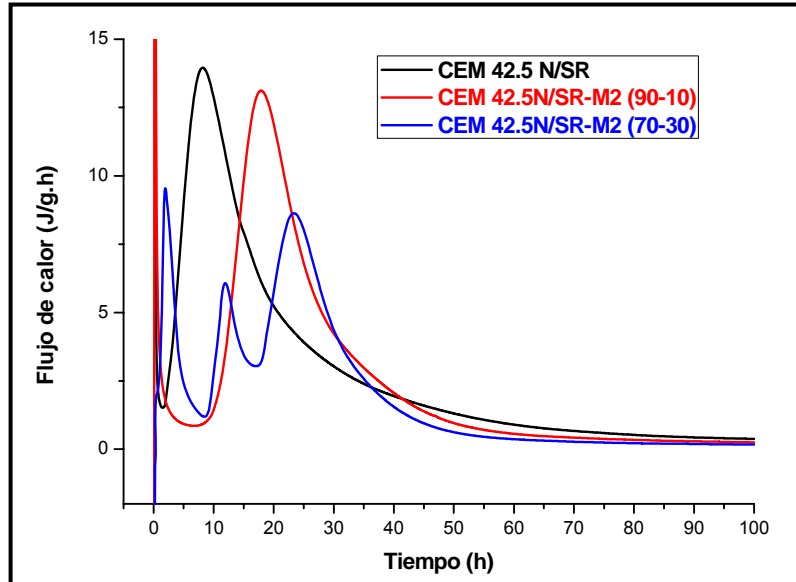


Figura 21. Evolución del calor de hidratación de las 3 pastas.

Tabla 10. Período de inducción, máximo flujo de calor y calor a las 160 horas de las 3 pastas.

	PER. INDUCCIÓN		MAX. FLUJO CALOR		CALOR (J/g) A 160 HORAS	
	FINAL t (h)		t (h)	(J/g.h)	J/g mezcla	J/g cemen.
CEM I 42,5N/SR	2,0		8,2	13,96	294,3	294,3
90/10 CEM.-F.	8,4		17,9	13,11	249,7	277,4
70/30 CEM.-F.	1 ^{er} pico		2 ^o pico		3 ^{er} pico	
	t(h)	J/gh	t(h)	J/gh	t(h)	J/gh
	2	9,54	12	6,1	23	8,6
					203	289

A fin de clarificar los procesos que dan lugar a las mencionadas señales que aparecen en la calorimetría de conducción, se realizaron una serie de hidrataciones a tiempos cortos de la mezcla 70/30 (se interrumpió la reacción de hidratación con acetona 45 s y 15 s con etanol al 99 % en volumen) y se estudiaron las pastas por DRX y FTIR. En la **Figura 22** se

muestra el espectro FTIR de las pastas hidratadas a 6 horas (después del primer pico), 15 horas (después del segundo pico) y 24 horas (al inicio de la desaceleración) de la muestra 70/30, así como la de la mezcla 70/30 anhidra.

En las muestras hidratadas a 6 y 15 h no aparece la banda de tensión O-H característica de la portlandita, lo que indica que nos encontramos a esas horas en el período de inducción y que todavía no han crecido los núcleos de portlandita. Se confirma también por DRX (**Figura 23**) que no aparece portlandita en el difractograma de las 6 horas ni en el de las 15 horas de hidratación, sin embargo a las 24 horas de hidratación si aparece dicha banda por FTIR y aparecen los picos de la portlandita por DRX. El periodo de inducción dura 15 h y se alarga por efecto del M2.

La principal diferencia entre el espectro de la muestra anhidra y el de la hidratada a 6 horas se observa en la zona de los sulfatos hacia 1100 y 600-700 cm^{-1} . Las bandas de más alto número de onda (1093 y 1112 cm^{-1}) pierden su forma y las de 660 y 598 cm^{-1} desaparecen, apareciendo una banda en 617 cm^{-1} que permanece con el tiempo de hidratación hasta las 24 horas. La banda de silicatos del cemento (927 cm^{-1} (**Figura 17**)) aparece solapada con la del fango en la muestra anhidro (zona 900-950 cm^{-1}) y no se ve modificada a las 6 horas de hidratación, en tanto que disminuye a las 15 horas y mucho más a las 24 horas.

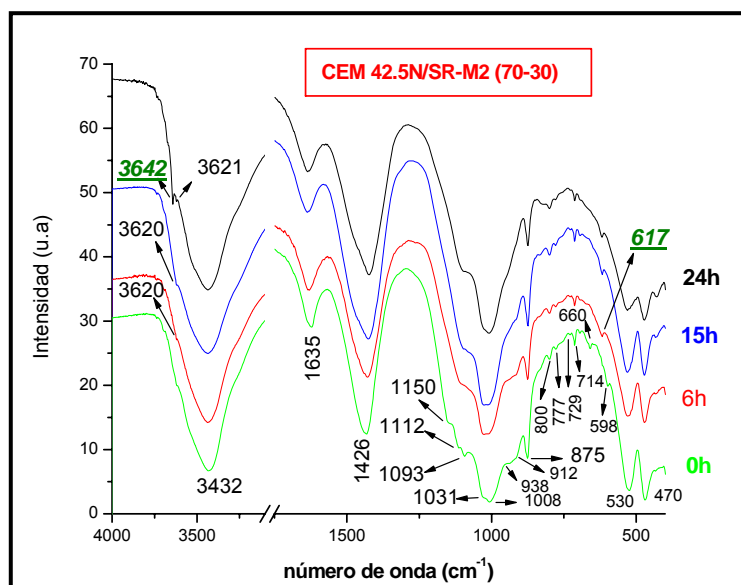


Figura 22. Espectro FTIR de las pastas anhidro e hidratadas a 6, 15 y 24 horas de Cemento 42,5 N/SR con fango M2 (70-30).

En la **Figura 23** se muestra el difractograma de las pastas hidratadas a 6 horas, 15 horas y 24 horas de la muestra 70/30 así como la de la mezcla 70/30 anhidra.

La principal diferencia entre los difractogramas de la muestra anhidra y el de la hidratada a 6 horas, radica en el ligero incremento de la intensidad de los picos de la moscovita. No se ve modificación en los picos de silicatos, ni de aluminatos y ferritos, ni de sulfatos y tampoco se presentan nuevos picos que denoten la presencia de etringita.

Las modificaciones observadas por FTIR en la zona de los sulfatos no son confirmadas por DRX, lo que indicaría que la fase sulfática obtenida es amorfa o se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica.

El difractograma a 15 h presenta una ligera disminución en la intensidad de los picos de silicatos y aluminatos y ferritos, lo que confirma la disminución en la banda de 938 cm^{-1} observada en el espectro de FTIR. Tampoco presenta portlandita ni etringita, que sí están presentes en el difractograma de 24 h.

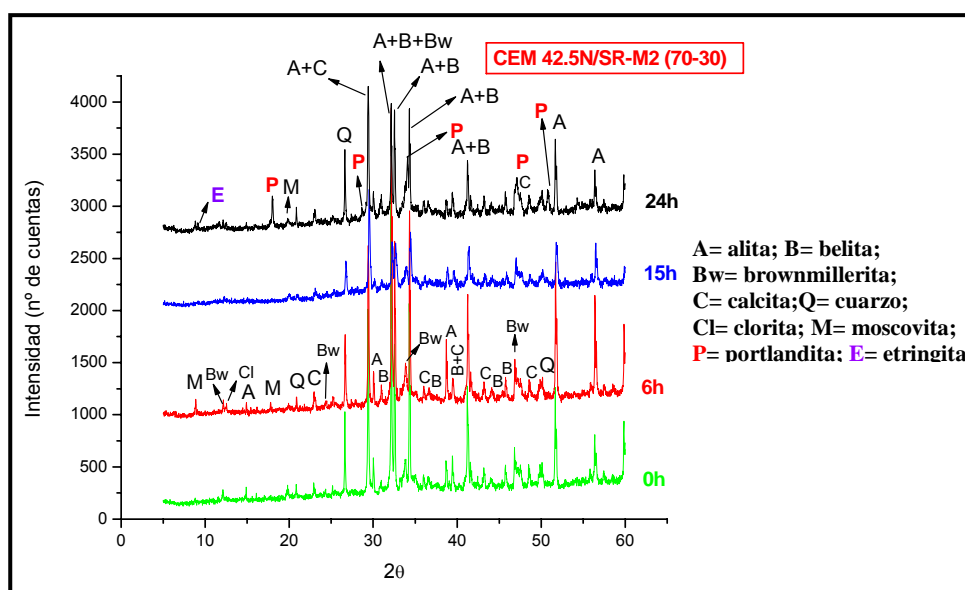


Figura 23. DRX de las pastas anhidro e hidratadas a 6, 15 y 24 horas de Cemento 42,5 N/SR con fango M2 (70-30).

Por otra parte, la hidratación de las pastas de cemento y cemento-fango M2 (70-30 y 90-10) a edades de 1 y 28 días se estudio por DRX y FTIR y a edades de 1, 7 y 28 días por ATD/TG.

En las **Figuras 24 y 25** se muestran los espectros FTIR del cemento anhidro y de las 3 pastas a 1 y 28 días. En el espectro FTIR de la pasta de cemento I 42.5N/SR a 1 día (**Figura 24**), se observa una banda aguda a 3643 cm^{-1} debida a vibraciones ν_1 O-H de los grupos hidroxilos de la portlandita, y una ancha de 3435 cm^{-1} a las mismas vibraciones de los enlaces O-H de la molécula de agua. La vibración de deformación H-O-H del agua aparece a 1625 cm^{-1} . Hacia 1430 y 876 cm^{-1} aparecen las bandas de tensión ν_3 y de deformación fuera del plano ν_2 de los grupos C-O de la calcita y a 713 cm^{-1} debida a vibraciones de deformación ν_4 C-O en el plano del mismo compuesto. Las bandas a 1115 y 617 cm^{-1} corresponden a la etringita y la que aparece a 980 cm^{-1} es debida a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O del gel C-S-H [43].

Las principales modificaciones del espectro debidas a la sustitución del cemento por fango M2 son:

- ✚ Disminución de la banda de tensión O-H de los grupos hidroxilo de la portlandita.
- ✚ Incremento de las bandas debidas a calcita.
- ✚ Desplazamiento de la banda en la zona de tensión asimétrica Si-O a mayores números de onda (de 980 cm^{-1} en la pasta de cemento a 1008 cm^{-1} en la 70/30).
- ✚ Y desplazamiento de la banda en 1115 cm^{-1} asignada a la etringita hacia menores números de onda. Además aparecen bandas del propio fango M2 (3620 cm^{-1} de la illita, ...etc)

A los 28 días (**Figura 25**), los espectros son similares, si bien en la muestra 70/30 y tal como ya se observó a 1 día, parece disminuir la intensidad de las bandas inicialmente asignadas a etringita y se desplaza a mayores números de onda la del gel C-S-H.

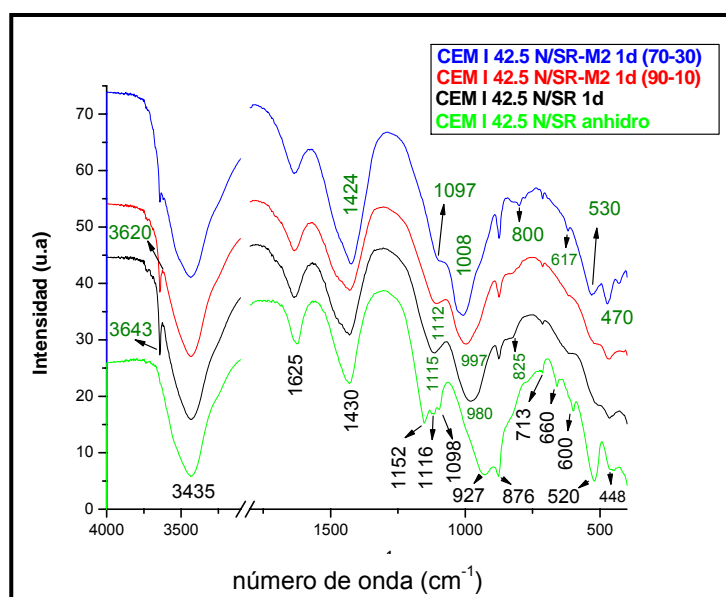


Figura 24. Espectro FTIR del cemento anhidro y de las pastas a 1 día.

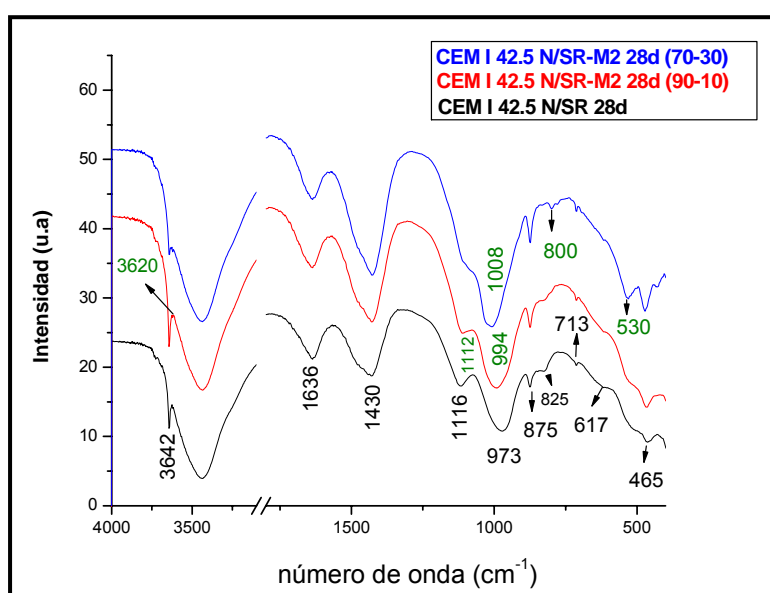


Figura 25. Espectro FTIR de las pastas a 28 días.

En la **Figura 26** se muestra el espectro DRX de las pastas hidratadas a 1 día con 0, 10 y 30 % de fango M2 y del cemento anhidro.

En los difractogramas de las pastas hidratadas a 1 día se observa la disminución de los picos de ferritos, aluminatos y silicatos, así como la presencia de las reflexiones de etringita. Las reflexiones debidas a portlandita son menos intensas con el aumento de la sustitución. En los difractogramas de la muestra con 30 % de sustitución se observan además las reflexiones de la mica, el clinoclore y el cuarzo, procedentes del fango M2.

En la **Figura 27** se muestra el difractograma de las pastas hidratadas a 28 días con 0, 10 y 30 % de fango M2. Los difractogramas revelan un progreso de la hidratación, en todas las muestras, aumentando la intensidad de los picos de portlandita y disminuyendo las de los silicatos.

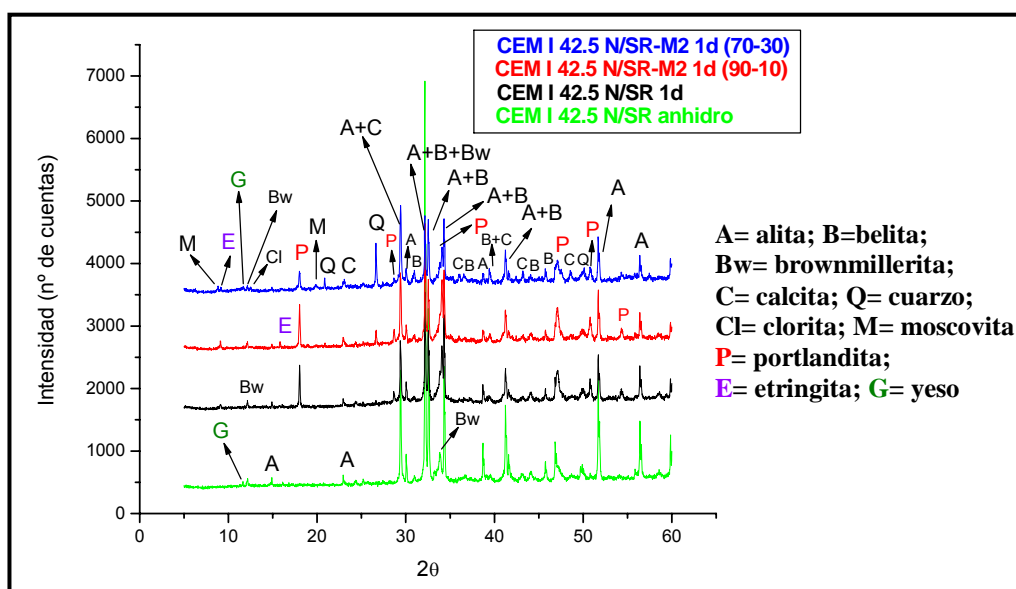


Figura 26. DRX de las pastas anhidro e hidratadas a 1 día.

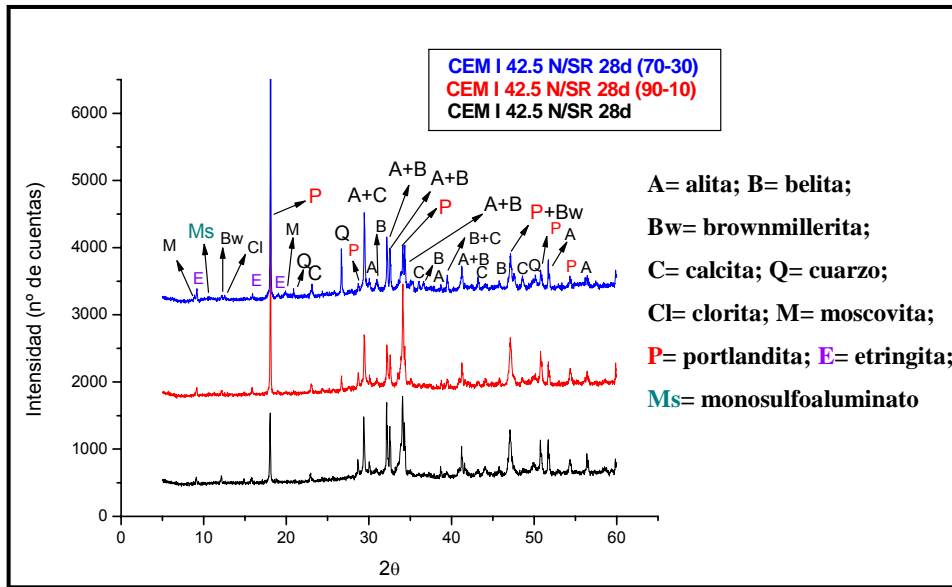


Figura 27. DRX de las pastas hidratadas a 28 días.

A 1 día la portlandita es mayor en CEM I 42, 5 N/SR que en CEM I 42, 5 N/SR – M2, pero a 28 días, el pico de portlandita es superior en CEM I 42, 5 N/SR – M2. Dado que las muestras conteniendo portlandita suelen presentar orientación preferente y con el fin de cuantificar la cantidad de portlandita en las muestras se realizaron ensayos de ATD/TG.

En las **Figuras (28-30)** se muestra el comportamiento térmico de las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días y en las **Tablas (11 y 12)** y **Figura 31**, se muestran las diferentes pérdidas de masa. Todos los ATD presentan 4 zonas.

Una primera zona entre 22-180° C debida a deshidrataciones de las pastas, donde aparece un pico endotérmico que engloba el conjunto de señales, entre 30-105° C que corresponden al agua libre, al agua adsorbida físicamente, al agua interlaminar enlazada al gel C-S-H [44,45] y a la descomposición de la etringita [46] y entre 110-150° C debida a la deshidratación del yeso [47].

Una segunda zona de las curvas de ATD es la comprendida entre 380-520° C en ésta aparece una señal endotérmica que corresponde a la deshidroxilación de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [48-50], la tercera zona entre 520 y 850° C que presenta señales endotérmicas debidas a la descarbonatación del carbonato cálcico [44,51] y la última zona en torno a 900° C debida a la deshidroxilación de la moscovita.

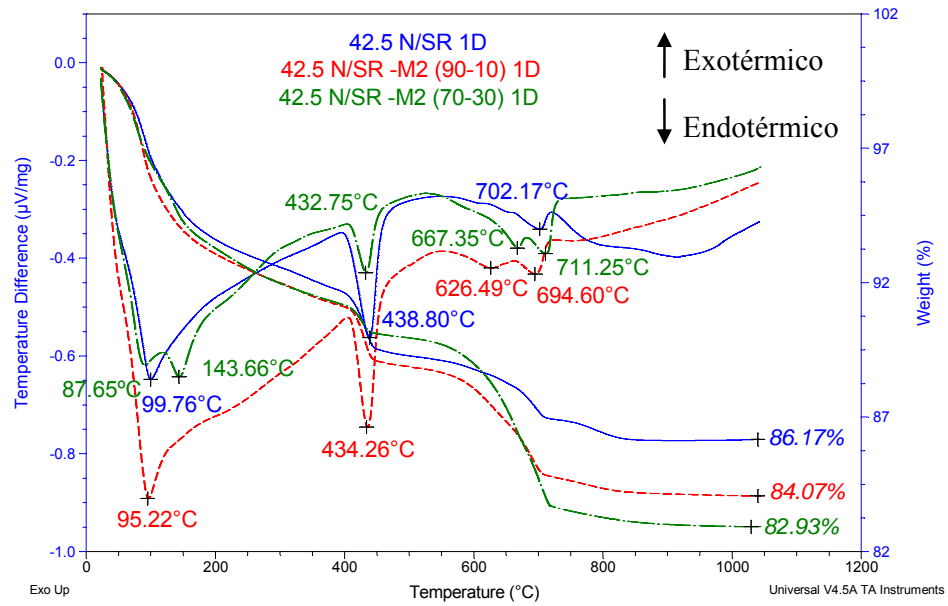


Figura 28. ATD/TG de las pastas hidratadas a 1 día.

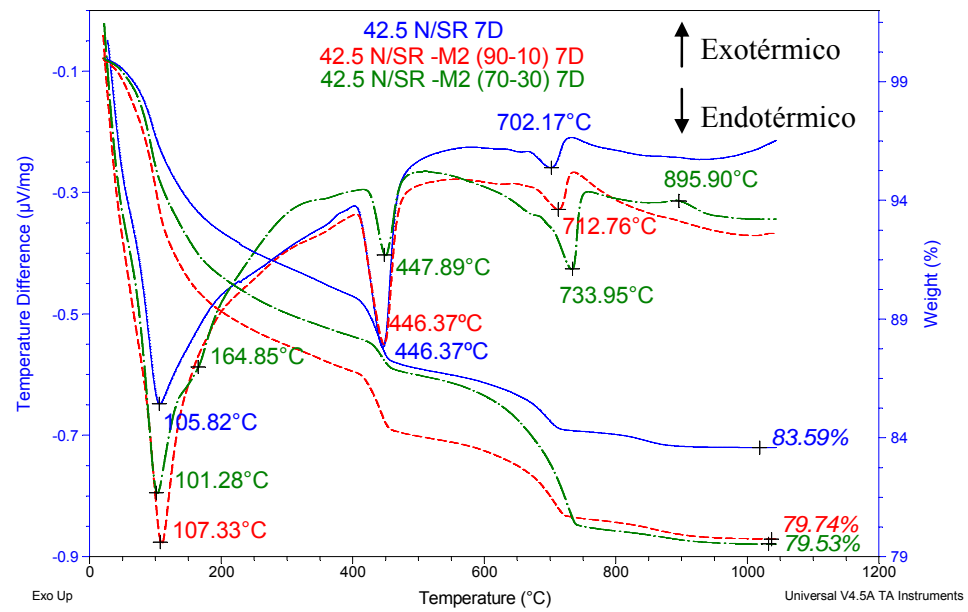


Figura 29. ATD/TG de las pastas hidratadas a 7 días.

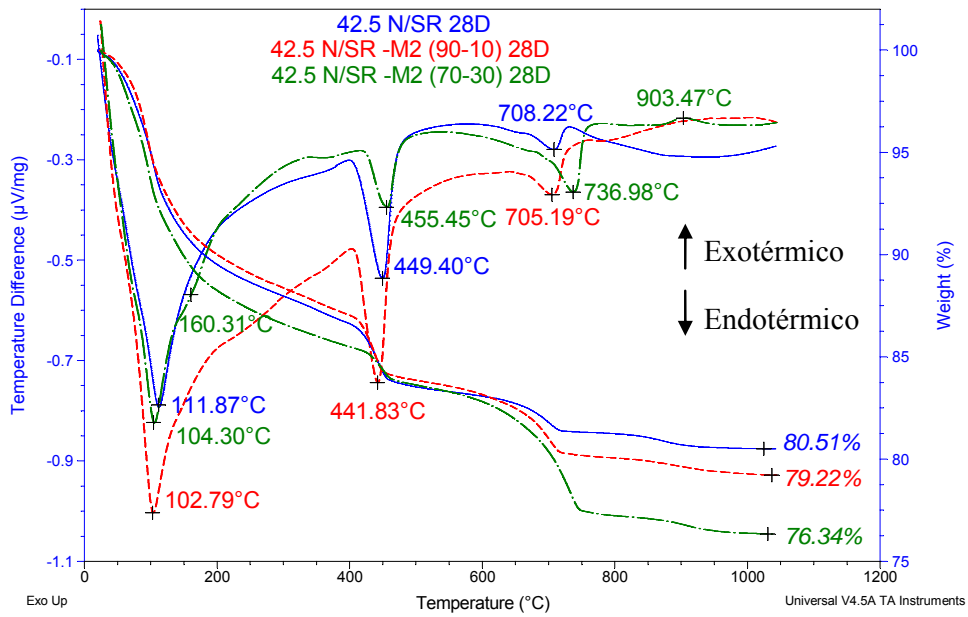


Figura 30. ATD/TG de las pastas hidratadas a 28 días.

Tabla 11. Pérdidas de masa de las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días.

	1 DÍA			7 DÍAS			28 DÍAS		
	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30
<i>22-180° C</i>	6,08	6,66	6,41	6,90	10,26	8,75	10,00	9,54	11,29
<i>180-380° C</i>	2,11	2,10	2,28	2,90	2,75	2,81	3,13	3,19	3,02
<i>380-520° C</i>	2,61	2,45	1,44	3,39	3,04	1,92	3,45	3,54	2,20
<i>520- 1000° C</i>	3,04	4,73	6,94	3,22	4,22	6,99	2,92	4,52	7,15
<i>Pérdida total</i>	13,83	15,93	17,07	16,41	20,26	20,47	19,49	20,78	23,66

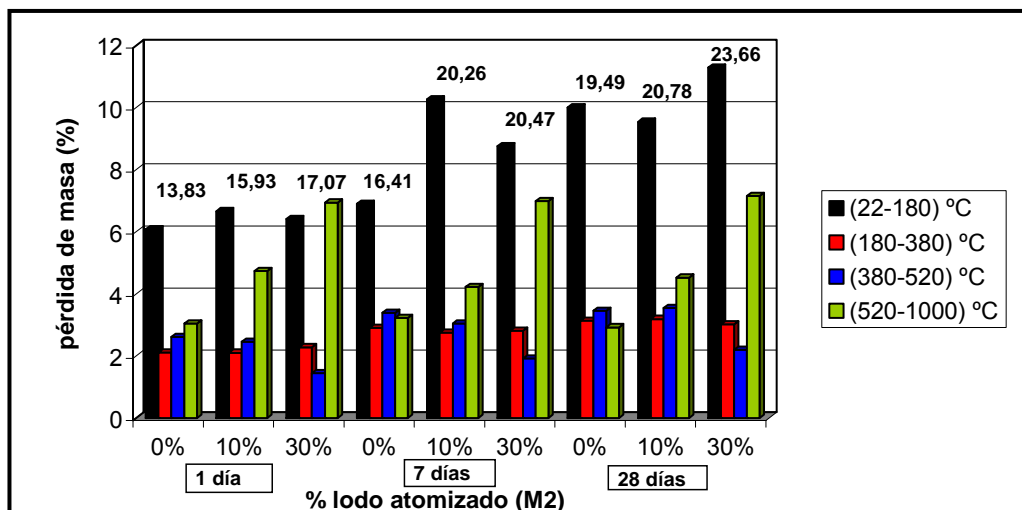


Figura 31. Pérdidas de masa de las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días.

En las pastas hidratadas a 1 día la adición de 30 % de fango M2 modifica de modo importante la primera de las señales endotérmicas, en este caso aparecen dos señales solapadas a 87° C y 143° C. Estas señales son debidas a la descomposición de la etringita y a la deshidratación del yeso respectivamente [52].

La segunda señal disminuye al aumentar la cantidad de cemento sustituido, indicando un menor contenido en portlandita (pérdida entre 380 y 520° C en **Tabla 11**).

La tercera señal aumenta con el grado de sustitución debido al aporte de carbonatos del fango M2. La pérdida de masa entre (520 -1000)° C del lodo M2 es de 9,94 % (**Tabla 12**), por lo tanto en las pastas 90/10 aumentará aproximadamente un 1 % y en las de 70/30 un 3 %.

A los 7 días al igual que a los 28 días, se siguen observando las mismas señales, si bien la primera de ellas evoluciona en la muestra con 30 % de sustitución, en el sentido de desplazar la señal desde 143° C a 160° C (debido a la formación del monosulfoaluminato [46,53]) y disminuir de intensidad observándose como un hombro. Aparece una cuarta señal en torno a 900° C correspondiente a la deshidroxilación de la moscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) del lodo M2, por eso es mayor la pérdida de masa de un 3 %.

Al analizar la disminución de la señal observada entre 380° C y 520° C ha de tenerse en cuenta que dicha señal no se debe únicamente a la deshidroxilación de la portlandita ya que la pérdida de masa del lodo en el mismo rango de temperaturas (380-520° C) (**Tabla 12**) es de 4,11 %. Como se ha sustituido por lodo un 10 y un 30 % de cemento, esta pérdida ha de tenerse en cuenta y no contabilizarse como pérdidas por deshidroxilación de portlandita.

Tabla 12. Pérdida de masa del lodo M2 en aire.

LODO M2	TG (%)
22-180° C	3,77
180-380° C	6,46
380-520° C	4,11
520- 1000° C	9,94
Pérdida total	24,35

Haciendo los cálculos correspondientes **ANEXO 4.1 (Tabla 13)** se concluye que la sustitución del cemento por 10 % de fango ETAP atomizado disminuye la cantidad de portlandita en las pastas hidratadas a 1 y 7 días en proporción superior a la correspondiente debida a la dilución mientras que a los 28 días este efecto no es tan notorio. Sin embargo si la sustitución es del 30 % de cemento por fango, la cantidad de portlandita en la pasta hidratada a 1 día disminuye en proporción mucho mayor que a 7 ó 28 días.

Tabla 13. Pérdida de masa debida a la portlandita y contenido de portlandita en las muestras (% en peso).

	1 DÍA			7 DÍAS			28 DÍAS		
	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30
380-520° C	2,61	2,10	0,34	3,39	2,70	0,86	3,45	3,21	1,19
% portlandita	10,73	8,61	1,39	13,94	11,11	3,55	14,18	13,18	4,88

Así pues los estudios termogravimétricos demuestran de modo cuantitativo la menor hidratación del cemento cuando éste es sustituido parcialmente por lodo atomizado ETAP.

4.3.2.2.1. Comportamiento mecánico de las pastas

En la **Figura 32** se muestran las resistencias a flexotracción y compresión de las probetas de las tres pastas de cemento hidratadas a 1, 2, 7 y 28 días. La adición de fango M2 disminuye las resistencias, sobre todo a compresión, a todas las edades y de manera mas intensa cuanto mayor es la sustitución.

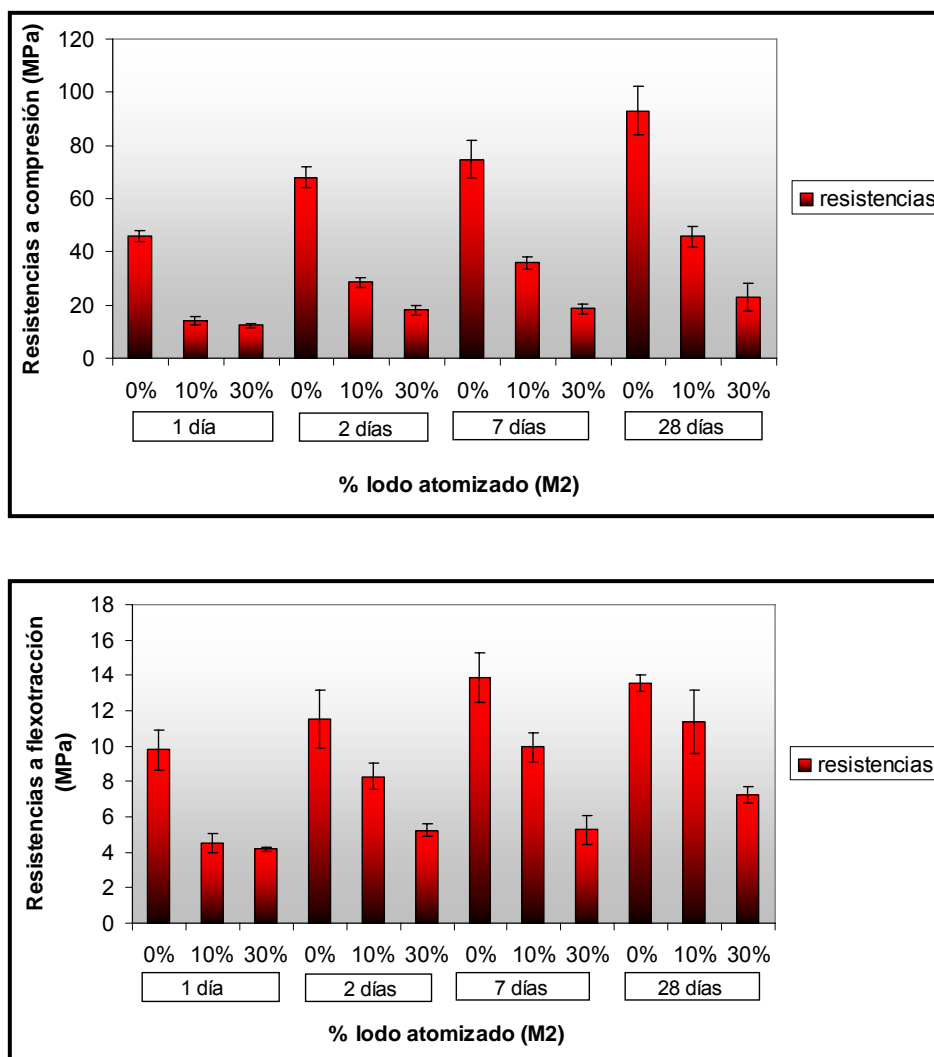


Figura 32. Resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de las pastas de cemento hidratadas.

4.3.2.2.2. *Porosimetría de las pastas a 28 días*

La porosidad de las 3 pastas a los 28 días de curado se caracterizó a través de porosimetría de intrusión de mercurio. La porosidad total (**Tabla 14**) aumenta al aumentar la adición de lodo, obteniéndose valores de 10,10; 17,87 y 25,15 % en las pastas de cemento N/SR, cemento-lodo (90-10) y cemento-lodo (70-30) respectivamente.

Tabla 14. Porosidad total de las pastas a 28 días del CEMI N/SR, 90/10 CEMI N/SR-M2 y 70/30 CEMI N/SR-M2

	CEMI N/SR	90/10 CEMI N/SR-M2	70/30 CEMI N/SR-M2
Porosidad (% vol.)	10,10	17,87	25,15

La porosidad aumenta con la sustitución de cemento por lodo.

4.3.2.2.3. *Análisis morfológico y microestructural de las pastas a 28 días (SEM/BSE/EDS)*

En la **Figura 33** se muestran las micrografías obtenidas por Backscattering BSEM para las pastas a) de cemento, b) cemento (90 %) –lodo (10 %) y c) cemento (70 %) –lodo (30 %) a los 28 días de curado. En la **Tabla 15** se muestran los análisis por EDX de las pastas de cemento y cemento-lodo a los 28 días.

Las diferencias de contrastes observadas en las micrografías de las pastas son debidas a las diferencias de peso atómico de los elementos presentes en las distintas fases, hidratadas y anhidras. De esta forma se observa en las micrografías, zonas claras que corresponden a fases anhidras del cemento, fases silicato (C_3S , C_2S) y zonas más grises que corresponden al gel C-S-H formado durante los procesos de hidratación.

Normalmente se observan en las pastas de cemento pequeñas cantidades de etringita y monosulfoaluminato. Generalmente son difíciles de reconocer ya que están mezclados con gel C-S-H “Outer” (gel C-S-H formado en la zona donde inicialmente se localiza el agua de las pastas) así como hidróxido de calcio. El gel “Inner” es el gel C-S-H formado en el espacio ocupado por los granos de cemento anhidro.

Las muestras preparadas para SEM/BSE están pulidas por lo que la morfología de las fases hidratadas queda alterada, así por ejemplo la portlandita aparece dentro de las pastas de cemento como masas irregulares de varios tamaños, en lugar de en forma de cristales hexagonales [54,55] como ocurre al ser examinada con electrones secundarios.

Sin embargo a través de BSE se distingue en las pastas de cemento por un color gris ligeramente más brillante que el del gel C-S-H, aunque tal distinción a veces requiere un examen detenido. Son detectados por SEM Backscatter contenidos significativos de poros en pastas de cementos. El contenido real de éstos depende principalmente de la relación

agua:cemento y del grado de hidratación. La **Figura 33** muestra el gran número de poros, que aumenta al ir aumentando la cantidad de lodo. La resina epoxi aparece de color más oscuro que las fases hidratadas del cemento.

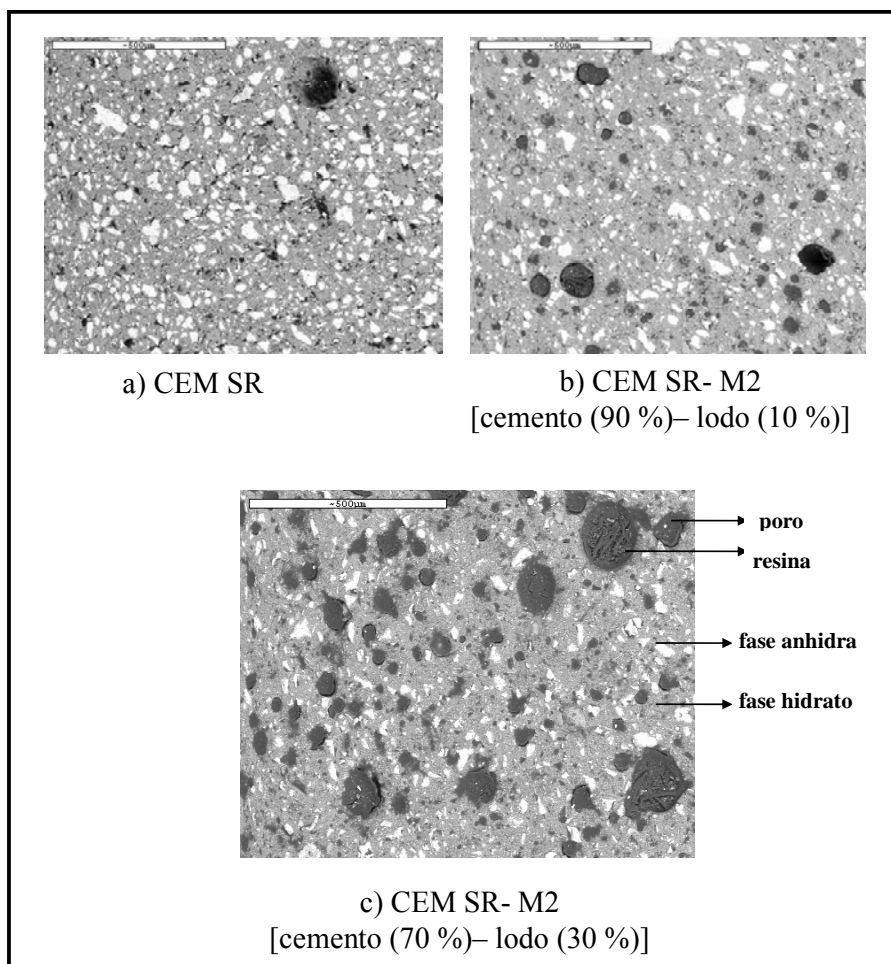


Figura 33. Micrografías BSE de las pastas a) de cemento, b) cemento (90 %) –lodo (10 %) y c) cemento (70 %) –lodo (30 %) a los 28 días de curado.

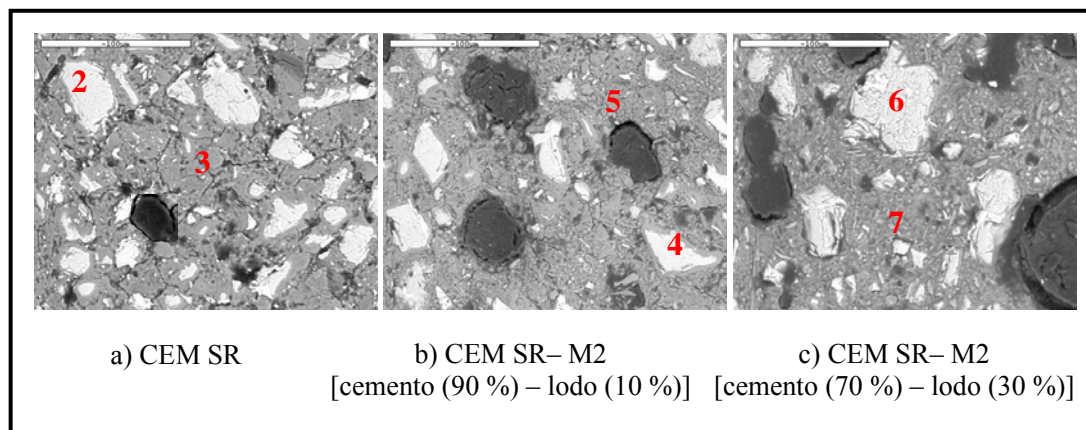


Figura 34. Micrografías BSE de las pastas de a) cemento, b) cemento (90 %) -lodo (10 %) y c) cemento (70 %) -lodo (30 %) a los 28 días de curado.

Tabla 15. Análisis químico obtenido por EDX de las pastas de cemento y cemento-lodo a los 28 días.

	2 SR	4 (90-10)	6 (70-30)	3 SR	5 (90-10)	7 (70-30)
<i>Na₂O</i>	0,00	0,11	0,20	0,27	0,73	0,53
<i>MgO</i>	0,59	0,68	1,03	3,61	1,12	1,69
<i>Al₂O₃</i>	0,48	0,21	0,61	1,07	4,78	10,39
<i>SiO₂</i>	25,89	27,51	26,63	30,76	31,66	31,41
<i>SO₃</i>	0,31	0,18	0,47	4,64	5,45	4,00
<i>K₂O</i>	0,36	0,38	0,36	0,45	0,34	2,12
<i>CaO</i>	71,30	69,47	69,54	57,44	51,20	44,55
<i>Fe₂O₃</i>	1,02	1,46	1,06	1,50	4,48	5,00

En la **Figura 34** y en la **Tabla 15** se observa que la relación Ca/Si molar en los puntos 2, 4 y 6 son respectivamente 2,95; 2,70 y 2,79 es decir, estamos analizando alitas, que son las zonas claras (fases anhidras del cemento).

La relación Ca/Si molar en los puntos 3, 5 y 7 son respectivamente 2,00; 1,73 y 1,52; que son las zonas grises, que correspondería con fases hidratadas del cemento, fundamentalmente gel C-S-H.

No se puede distinguir el lodo M2 de la pasta hidratada (zona gris), ni en el punto 5 ni el punto 7, únicamente podemos concluir que puede haber mezcla de lodo debido al aumento del Fe, Al, Na y K y a la disminución del Ca.

4.3.2.3. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LODOS SOBRE LAS PROPIEDADES FISICO-MECÁNICAS DEL CEMENTO

Los resultados mostrados en la **Tabla 9** indican que la incorporación de fango al cemento hasta un 25 % en peso altera sustancialmente y de modo aleatorio su tiempo de fraguado y que el agua de consistencia normal aumenta de modo importante incluso cuando la adición es solo del 10 % en peso. Aunque el aumento de la demanda de agua en la mezcla con 30 % de lodo fue moderado, se observaron falsos fraguados en estas muestras. Con el fin de estudiar estos comportamientos se realizaron estudios sobre la influencia de la adición del lodo en las propiedades físico-mecánicas del cemento.

En la **Tabla 16** junto con la **Figura 35** se muestran los resultados del estudio de la influencia de la adición de fango al cemento (CEMI42,5 R/SR) en diversas proporciones, sobre las resistencias mecánicas y el escurrimiento en probetas de mortero normalizado elaboradas con relación agua/cemento = 0,5. Se observa una clara disminución de las resistencias mecánicas tanto a flexotracción como a compresión a las dos edades de ensayo (2 y 28 días).

Tabla 16. Índice de actividad resistente (IAR) y escurrimiento de los morteros

	IAR (%)	ESCURRIMIENTO (mm)
<i>CEM I 42,5 R/SR</i>	<i>100,00</i>	<i>52,25</i>
<i>90%CEMI + 10% F</i>	<i>40,79</i>	<i>24,5</i>
<i>80%CEMI + 20% F</i>	<i>52,62</i>	<i>2,00</i>
<i>75%CEMI + 25% F</i>	<i>35,32</i>	<i>21,75</i>
<i>70%CEMI + 30% F</i>	<i>29,31</i>	<i>36,5</i>

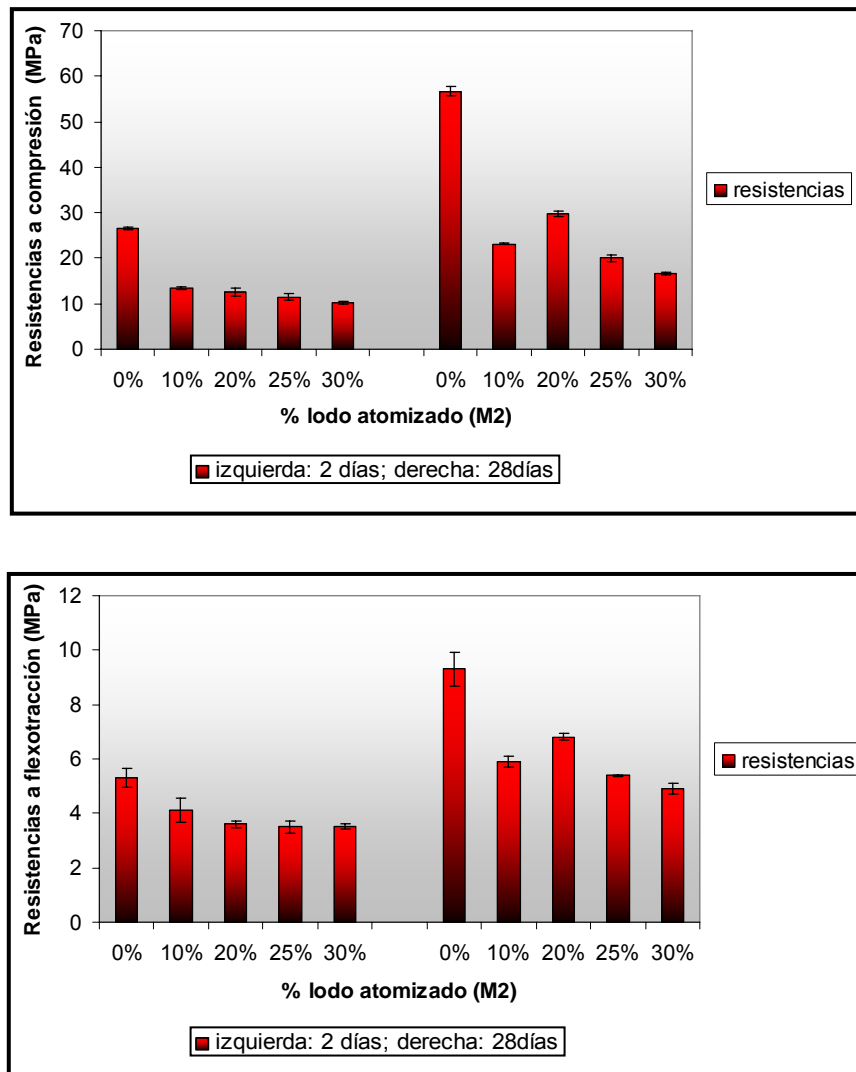


Figura 35. Resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de los morteros.

4.3.3. LODOS ETAP COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

4.3.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE REFERENCIA Y CON LODO

Se dosificaron 2 crudos, uno de ellos (crudo de referencia), elaborado con materias primas industriales (Caliza: 82,32 %; Arcilla: 16,14 %; Arena: 0,6 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,94$ % peso) y otro conteniendo el fango atomizado (crudo M2) (Caliza: 80,13 %; Fango M2: 12,81 %; Arena: 5,8 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,23$ % peso). El Fe_2O_3 usado en ambos casos fue un reactivo químico de laboratorio. Esta dosificación de las materias primas de los crudos se obtuvo fijando el factor de saturación de cal $\text{LSF} = 98,00$, el módulo silícico $M_s = 2,30$ y el módulo de fundentes $M_F = 1,50$, de acuerdo a los valores convencionales utilizados en la producción de cemento en las fábricas cementeras españolas. Se empleó la metodología del apartado 3.3.2.

El análisis químico de la caliza, la arcilla, la arena, el fango atomizado y el óxido de Fe se muestran en la **Tabla 17**.

Tabla 17. Análisis Químicos de las materias primas (FRX) (% en peso) e ICP (ppm)
1: Arcilla; 2: Caliza; 3: Arena; 4: Fango M2; 5: Fe_2O_3

%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	PC*
1	52,00	15,10	6,02	4,01	4,95	2,60	0,58	4,55	0,73	0,10	0,15	9,2
2	5,60	1,30	0,58	51,10	0,58	0,00	<0,01	0,23	0,07	0,01	0,10	40,5
3	89,40	3,90	0,61	2,06	0,03	0,00	0,07	1,79	0,04	<0,01	0,03	2,1
4	29,63	17,57	5,18	11,85	2,15	0,34	6,09	2,85	0,56	0,15	0,94	22,7
5	0,00	0,00	96,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,32	0,45	0,5

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

ppm	ZnO	ZrO_2	PbO	BaO	B_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_5	Co_3O_4	NiO	CuO	As_2O_3	Sb_2O_3	CdO
1	<20	<20	<20	725	480	75	195	<20	<20	<20	<20	<20	<20
2	<20	<20	<20	<20	<20	<20	57	<20	<20	<20	<20	<20	<20
3	<20	<20	<20	<20	<20	468	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4	186,7	65,8	<10,8	435,4	483,0	62,8	339,2	12,2	64,9	61,3	72,2	1,9	<2,3

En el crudo M2, el fango sustituye totalmente a la arcilla y contiene mayor proporción de arena que el de referencia, con lo que su reactividad podría ser menor. La composición química de ambos crudos (**Tabla 18**) es muy parecida, diferenciándose sobre todo en el contenido de MgO , Na_2O , K_2O y P_2O_5 , compatible con la sustitución de la arcilla por fango atomizado M2 y en relación a los óxidos de los elementos minoritarios todos son menores en el crudo M2 excepto el Cr_2O_3 .

Tabla 18. Análisis químico realizado por FRX e ICP del crudo de referencia y crudo M2 expresado en óxidos (% en peso).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	PC*
Cr.ref	13,50	3,60	2,46	42,30	1,32	0,31	0,07	1,01	0,15	0,03	0,09	0,02	35,0
Cr.M2	13,50	3,50	2,43	42,30	0,76	0,10	0,46	0,71	0,11	0,03	0,27	0,03	35,8

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

(ppm)	BaO	CdO	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	PbO	ZnO	ZrO ₂	As ₂ O ₃	V ₂ O ₅	HgO	SrO
Cr.ref.	173,06	<LD	<LD	68,11	89,26	28,97	<LD	185,27	78,77	<LD	57,33	<LD	351,83
Cr.M2	122,81	<LD	<LD	82,40	46,10	26,39	<LD	70,65	54,88	<LD	55,31	<LD	293,71

En las **Figuras (36-38)**, se muestra el DSC/TG del crudo Ref y crudo con fango atomizado (M2) en el calentamiento y enfriamiento.

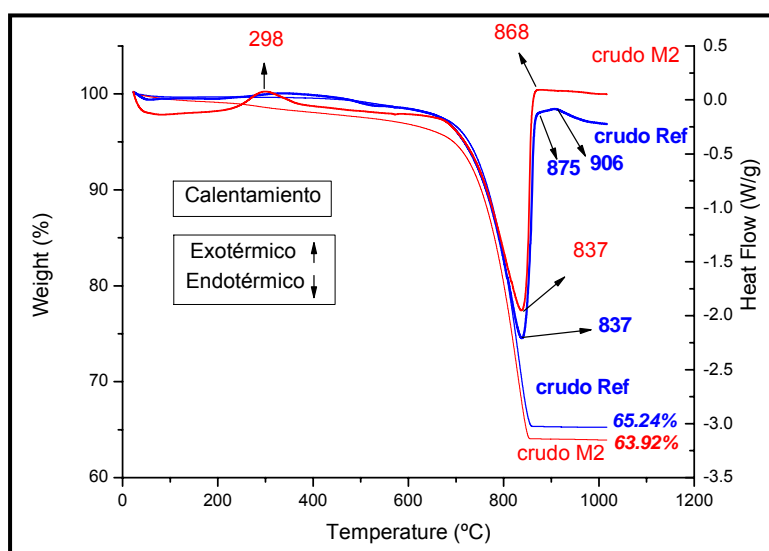


Figura 36. DSC/TG del crudo Ref (en azul) y del crudo con fango atomizado (M2) (en rojo), durante el calentamiento (hasta 1000° C)

La señal exotérmica que aparece en el crudo del fango atomizado (M2) a 298° C, se debe a la combustión de la materia orgánica. La señal endotérmica entre (580-880° C) se debe a la descarbonatación tanto en el crudo de Referencia como en el crudo M2 [56].

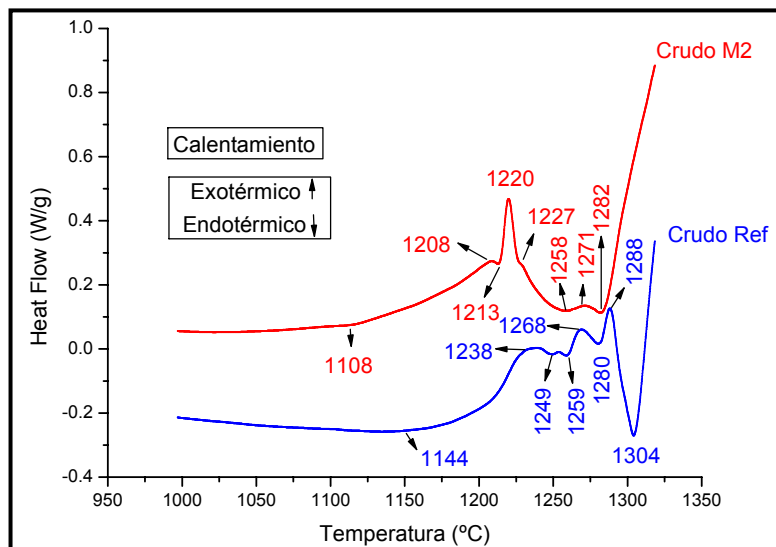


Figura 37. DSC del crudo Ref y del crudo con fango atomizado (M2), durante el calentamiento (950° -1350° C).

Las señales exotérmicas entre 1210° y 1290° C (**Figura 37**) podrían atribuirse a las reacciones en estado sólido y la progresiva formación de C_2S (belita), $C_{12}A_7$, C_4AF y C_3A [57].

En la curva DSC del crudo con fango atomizado (M2) aparece una fuerte señal exotérmica (1220° C) que sin embargo no aparece tan fuerte en el crudo de Referencia, pero aparecen 2 señales intensas exotérmicas a 1268° C y 1288° C.

Las señales endotérmicas asociadas a la formación del fundido en el clinker [56,57], aparecieron a temperatura aproximada de 1300° en el crudo de Referencia (1304° C), y a menor temperatura en el crudo que incorpora el fango atomizado (M2) (1282° C).

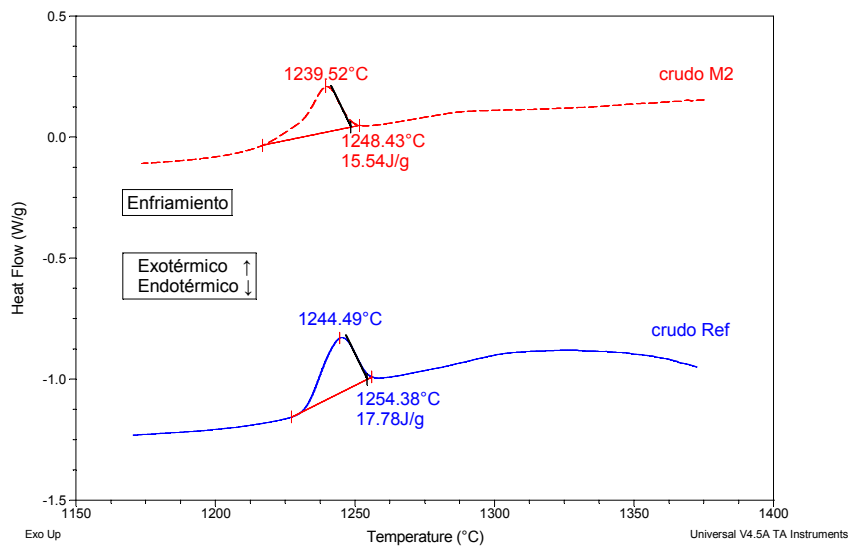


Figura 38. DSC del crudo Ref y del crudo con fango atomizado (M2), durante el enfriamiento (1400°-1150° C)

Durante el enfriamiento [57-59], las curvas de DSC muestran una reacción exotérmica de máximo hacia 1240° C, debido a la solidificación de la fase líquida que se había formado durante el calentamiento.

La entalpía de dicho proceso en el crudo de Referencia (17.78 J/g) es un poco mayor que en el crudo con fango atomizado (M2) (15.54 J/g) (**Figura 38**).

4.3.3.2. CLINKERIZACIÓN DE LOS CRUDOS

Se empleó la metodología descrita en el apartado 3.3.3.

4.3.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CLÍNKERES DE REFERENCIA Y CON LODO

En la **Tabla 19** se muestra el análisis químico de los clínteres obtenidos a 1450° C.

Tabla 19. Análisis químico del Clinker de Referencia y Clinker M2 obtenido a 1450° C expresado en óxidos (% en peso).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	PC*
<i>cl.ref</i>	20,80	5,60	3,82	66,00	2,05	0,07	0,18	0,45	0,28	0,04	0,11	0,05	0,32
<i>cl.M2</i>	20,90	5,30	3,66	66,90	1,26	0,07	0,34	0,33	0,20	0,04	0,27	0,05	0,43

PC*: pérdida por calcinación a 1000°C

(ppm)	BaO	CdO	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	PbO	ZnO	ZrO ₂	As ₂ O ₃	V ₂ O ₅	HgO	SrO
<i>cl.ref.</i>	206,55	<LD	<LD	72,01	90,76	38,00	<LD	92,02	93,22	<LD	85,31	<LD	493,89
<i>cl.M2</i>	195,39	<LD	<LD	105,27	95,23	51,51	<LD	138,76	76,89	<LD	65,62	<LD	428,93

Los dos clínteres tienen composiciones químicas parecidas manteniéndose las diferencias en los contenidos de MgO, K₂O, Na₂O y P₂O₅, siendo inferior en los dos primeros y superior en los dos últimos en el clínter M2. El contenido en Na₂O del clínter M2 es superior, debido a la aportación del fango, si bien la cantidad, está situada dentro de los límites habituales en clínteres industriales [59,60], mientras que el % P₂O₅ en el clínter M2 se sitúa ligeramente por encima de los niveles habituales en clínteres industriales (0,2 %) [59].

Y en relación a los óxidos de los elementos minoritarios en el clínter M2 se produce una disminución en el % de BaO, ZrO₂, V₂O₅ y SrO y un incremento en el % Cr₂O₃, NiO y ZnO.

En la **Tabla 20** se muestran los valores de CaO libre de los clínteres de referencia y del fango atomizado (M2) calcinados a 1400°, 1450° y 1500 °C durante 30 minutos; los valores de CaO libre de los clínteres M2 son, a las tres temperaturas de estudio, superiores a los de los clínteres de referencia obtenidos en igualdad de condiciones.

Tabla 20. Valores de CaO libre de los clínteres (% en peso)

CaO libre (%)	1400°C	1450°C	1500°C
<i>Clinker ref.</i>	2,38	0,46	0,66
<i>Clínter M2</i>	3,20	1,99	1,92

En el espectro FTIR de los clínkeres (**Figura 39**), se observan bandas de vibración de tensión de los OH a 3436 cm^{-1} y de deformación H-O-H hacia 1631 cm^{-1} del agua. La banda más intensa aparece en la zona de vibración de tensión Si-O de los silicatos con máximo hacia 925 cm^{-1} , con dos hombros, el primero a 876 cm^{-1} y el segundo a 841 cm^{-1} característicos de la alita y la belita [61]. Adicionalmente aparece una señal ancha a 720 cm^{-1} , característica de vibraciones Al-O de ferritos y aluminato tricálcico. La banda aguda a 522 cm^{-1} es característica de los dos silicatos cálcicos y la de 454 cm^{-1} es característica de las vibraciones Al-O del C_3A . Aparece también una pequeña señal en la zona de vibración de los grupos C-O de los carbonatos, lo que da cuenta de una pequeña meteorización de la muestra, que es ancha para el clínker de referencia y en el clínker M2 presenta dos máximos a 1466 y 1412 cm^{-1} .

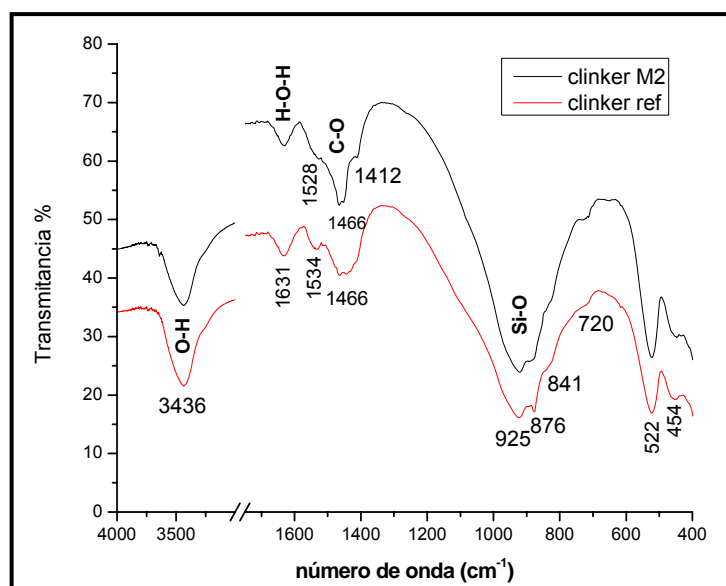


Figura 39. FTIR del crudo fabricado con M2 y clinkerizado a 1450°C durante 30 minutos.

En la **Figura 40** se muestran los difractogramas de los dos clínkeres y un detalle de la zona de $2\theta = 28-38^{\circ}$. Se identifican las cuatro fases mayoritarias del clínker y la principal diferencia entre ambos es la presencia de cal libre en el clínker de fango no observable en el de referencia y la proporción relativa de aluminato tricálcico y fase ferrítica.

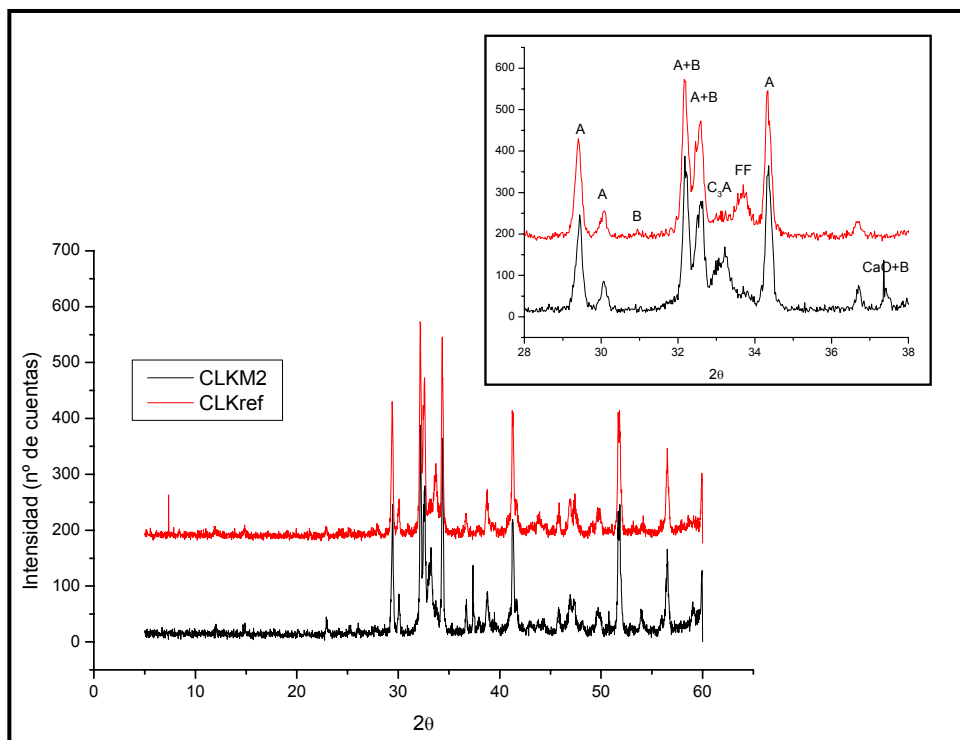


Figura 40. DRX de los Clínteres M2 y de referencia clinkerizados 30 minutos a 1450° C y un detalle del difractograma. A = alita; B = belita; FF = fase ferrítica, C₃A= fase de aluminatos, CaO= cal

El análisis cuantitativo de fases de las muestras de Clinker con fango atomizado (M2) y de referencia, efectuados por el método de Rietveld, normalizados al 100% de fases cristalinas (sin tener en cuenta el contenido de material amorfo), se muestra en la **Tabla 21**. El factor de desacuerdo final [24], fue $R_{wp} = 5,7 \%$ para el clínter referencia y $R_{wp} = 6,5 \%$ para el clínter M2, indicando un buen ajuste en ambos casos [25]. Para identificar cada una de las fases cristalinas de la muestra del difractograma por el método de Rietveld se utilizaron las fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards” y se presentan los resultados en la **Tabla 21**.

De acuerdo con los resultados de DRX, ambos clínteres contienen un elevadísimo y similar porcentaje de alita y una proporción relativamente baja de belita, sin embargo presentan una diferencia substancial en la composición de la fase intersticial, muy rica en aluminatos y pobre en ferritos en caso del clínter M2 (**Tabla 21**). Existe mayor concordancia entre Bogue y Rietveld para el clínter de referencia.

Tabla 21. Análisis cuantitativo de fases de los clínkeres obtenidos a 1450° C, a partir de DRX.

FASES IDENTIFICADAS	% CLINKER M2	% CLINKER REF.	% CLINKER M2 (BOGUE)	% CLINKER REF. (BOGUE)	FICHAS JCPDS
<i>C₃S/%mono</i>	72,1(1)	73,4(1)	64,50	65,57	13-0272
<i>C₂S/%beta</i>	4,6(4)	7,3(4)	11,35	10,25	33-0302
<i>C₃A/% orto</i>	18,0(2)	5,4(2)	7,90	8,42	32-0150
<i>C₄A/%orto</i>	3,8(1)	13,9(1)	11,13	11,61	30-0226
<i>SiO₂/%</i>	0,7(1)				46-1045
<i>CaO/%</i>	0,8(1)		1,99	0,46	37-1497
<i>Relación (C₃S/C₂S)</i>	15,6	10,0	6,0	6,6	

De acuerdo a la bibliografía los cementos producidos a partir de clínkeres con el 2,5 % de P₂O₅ dan menores resistencias debido a la descomposición de C₃S para obtener α -C₂S ricos en P₂O₅ [59].

El que el clínker M2 contenga mas C₃A cristalizado podría estar relacionado con la velocidad de enfriamiento de la muestra, así es bien conocido que cuando dicha velocidad es lenta, se produce una mejor cristalización del C₃A desde la masa fundida y el ferrito obtenido contiene menos Al en su estructura, mientras que cuando es rápida el C₃A obtenido es microcristalino, el ferrito obtenido es mas rico en Al y parte de él permanece formando parte del vidrio intersticial, por lo que no se observa por DRX [62].

En el estudio realizado sobre los clínkeres a través de microscopía óptica se observa que el clínker M2, presenta abundancia de cristales de Alita de tamaño entre 10 y 40 μ m (**Figura 41**), rodeados de fase intersticial, en la que destaca la presencia de cristales grandes de aluminato tricálcico, confirmando los resultados de la cuantificación de Rietveld.

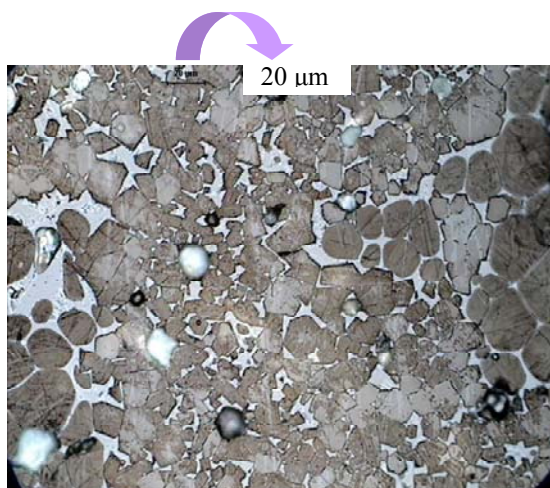


Fig. 41. Microscopía óptica del clinker M2. Detalle de los cristales idiomorfos de alita entre cristales de belita de gran tamaño.

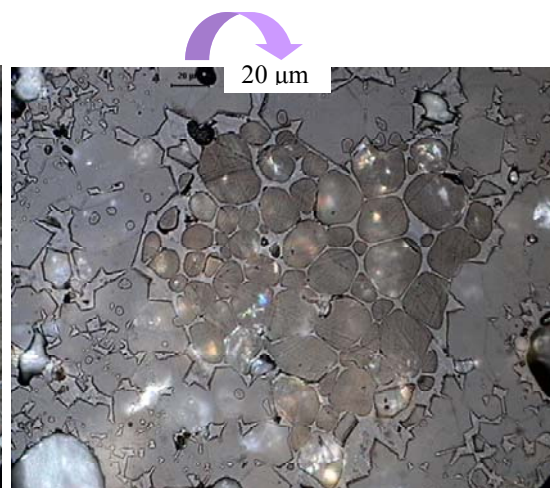


Fig. 42. Microscopía óptica del clinker M2. Detalle de un cluster belítico rodeado de fase intersticial.

*** La longitud de la barra indicadora del tamaño (en micras) está ampliada a su derecha.**

Asimismo, destaca la presencia de algunos cluster de belita (**Figura 42**) rodeados de una barrera de cristales de alita intercrecidos y de mayor tamaño que en otras zonas de la muestra. Los cluster belíticos se asocian con la reacción en estado sólido de partículas grandes de cuarzo, que tienen en su entorno menores proporciones de fundido que el resto de la masa de clinker; a temperaturas superiores a 1340° C los cristales de belita de los bordes se disuelven, reaccionan con el CaO disuelto en el fundido y comienza la precipitación y crecimiento de cristales de alita que finalmente forman una barrera física en torno a los cristales de belita que aún permanecen sin reaccionar, impidiendo la difusión de los iones silicato hacia el exterior del cluster y de iones calcio hacia su interior y por lo tanto impidiendo que la reacción de formación de alita progrese en esa zona [63-65].

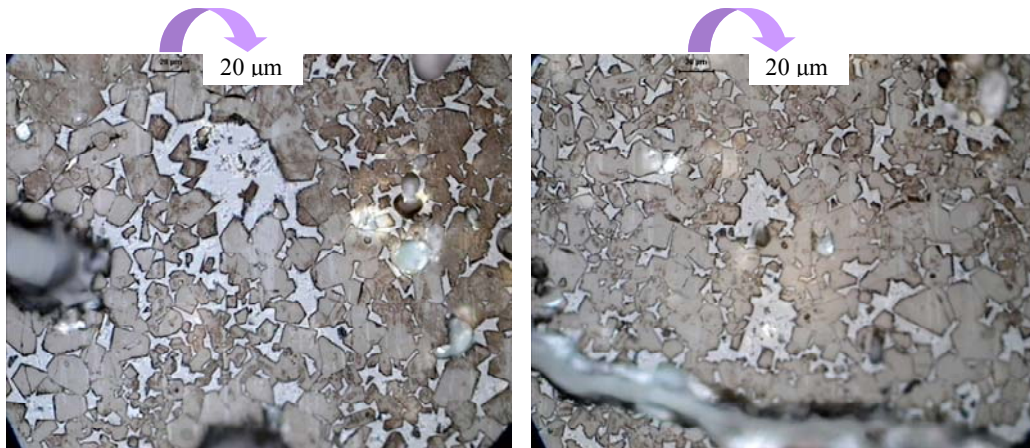


Figura 43. Microscopía óptica del clinker M2. Detalle de zonas del clinker muy ricas en fase intersticial.

En otras zonas de la muestra se observa una distribución inhomogénea de la fase intersticial (**Figura 43**), que se asocia a la fusión de partículas gruesas que contengan fundentes, en nuestro caso a partículas de fango M2 gruesas.

La muestra de referencia presenta una distribución de fases homogénea (**Figuras 44 y 45**), con menor proporción de belita, la principal diferencia se encuentra en la fase intersticial, más rica en ferritos en el clinker de referencia y más en C_3A en el clinker M2. Al igual que en el caso anterior se observan clusteres belíticos.

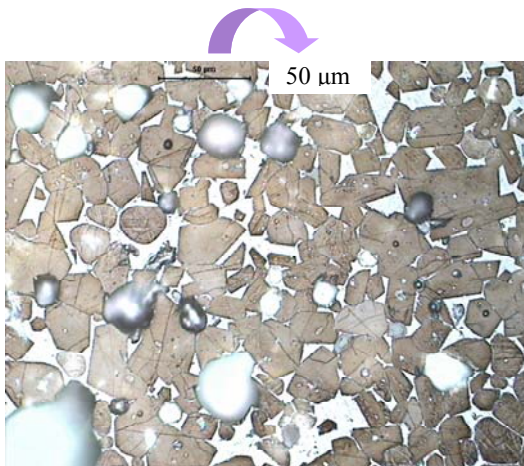


Fig. 44. Microscopía óptica del clinker de referencia. Detalle de alitas bien cristalizadas rodeadas de fase intersticial.

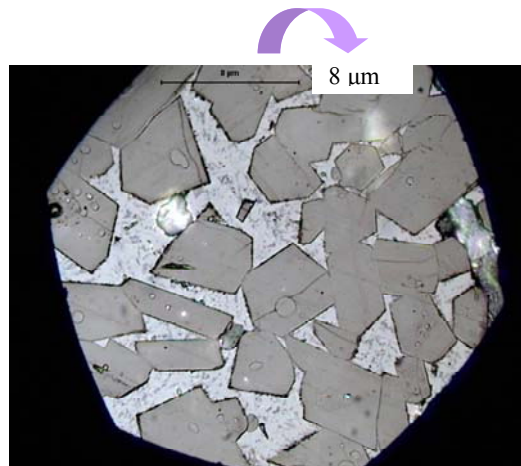


Fig. 45. Microscopía óptica del clinker de referencia. Detalle de fases homogéneamente distribuídas.

Se ha realizado un estudio de la composición elemental de las fases de los clínkeres por SEM/EDX.

Las fases constitutivas del clinker portland se forman por reacción en estado sólido de óxidos elementales y por cristalización a partir de un fundido y fijan en su estructura una serie de elementos ajenos a su composición estequiométrica. La solubilidad de los elementos mayoritarios y minoritarios en las distintas fases del clinker depende no solo de la composición química del crudo sino también de la velocidad de calentamiento, enfriamiento, máxima temperatura alcanzada, etc.

En la **Tabla 22** se muestran los resultados de alitas y belitas expresados en forma de óxidos así como de los aluminatos y ferritos de la fase intersticial.

Tabla 22. Análisis químico obtenido por EDX del clinker M2 y del clinker Ref.

	ALITAS		BELITAS		FF+AL	
ÓXIDOS	CL.REF	CL.M2	CL.REF	CL.M2	CL.REF	CL.M2
Na_2O	0,07(9)	0,6(2)	0,21(7)	1,5(1)	0,03(6)	2,9(4)
MgO	1,1(1)	0,8(1)	0,4(2)	0,34(7)	3,05(5)	1,2(4)
Al_2O_3	0,2(3)	0,6(1)	0,8(5)	1,1(5)	21(4)	22(3)
SiO_2	26,8(3)	27(1)	33,3(8)	33,3(6)	9(4)	8(3)
SO_3	0,12(8)	0,13(5)	0,15(8)	0,21(5)	0,11(7)	0,09(1)
K_2O	0,56(8)	0,4(1)	1,5(1)	0,73(4)	2(1)	0,8(1)
CaO	70,4(5)	70(2)	62,4(3)	61,3(5)	51(4)	50(2)
Fe_2O_3	0,8(1)	1,0(9)	1,4(4)	1,6(4)	14(2)	14(2)

Estos resultados indican que el Mg es más soluble en la alita mientras que la belita solubiliza más Na, K, Al y Fe. Como se vio en la composición química de los crudos (**Tabla 18**), el de referencia tenía un porcentaje superior de Mg y K, mientras que el de M2 tenía un porcentaje superior de Na. Esto queda reflejado en el mayor porcentaje de Mg y K en las fases del clinker de referencia y en un mayor porcentaje de Na en el clinker de M2.

No se ha podido analizar separadamente los ferritos o los aluminatos, ya que la resolución espacial del microscopio es insuficiente. Así pues, se dan los resultados conjuntos para

aluminatos y ferritos, en los que se ve que solubilizan una gran cantidad de Si y muy escasamente el S.

4.3.3.3.1. Variación de elementos minoritarios en la clinkerización

En la **Tabla 23** se muestra el contenido en elementos minoritarios (expresado como óxidos) de los crudos y de los clinker (de referencia y con lodo M2), los valores del crudo están corregidos teniendo en cuenta la pérdida al fuego del mismo.

Tabla 23. Valoración de la pérdida de elementos minoritarios por la temperatura.

ICP (ppm)	CRUDO REF. CORR.	CLÍNKER REF. 1450°C	Δ
<i>BaO</i>	266,24	206,55	-59,69
<i>Cr₂O₃</i>	104,78	72,01	-32,77
<i>CuO</i>	137,32	90,76	-46,56
<i>NiO</i>	44,57	38,00	-6,57
<i>SrO</i>	541,27	493,89	-47,38
<i>ZnO</i>	285,03	92,02	-193,01
<i>V₂O₅</i>	88,20	85,31	-2,90
<i>ZrO₂</i>	121,18	93,22	-27,96
<i>Total</i>	1588,60	1171,76	-416,84

ICP (ppm)	CRUDO M2 CORR.	CLÍNKER M2 1450°C	Δ
<i>BaO</i>	191,30	195,39	4,09
<i>Cr₂O₃</i>	128,34	105,27	-23,07
<i>CuO</i>	71,80	95,23	23,43
<i>NiO</i>	41,11	51,51	10,40
<i>SrO</i>	457,50	428,93	-28,57
<i>ZnO</i>	110,04	138,76	28,72
<i>V₂O₅</i>	86,16	65,62	-20,54
<i>ZrO₂</i>	85,49	76,89	-8,59
<i>Total</i>	1171,74	1157,60	-14,15

Al clinkerizar el crudo M2 a 1450° C, algunos de los elementos minoritarios, aumentan en su proporción, como son el Cu, Ni y Zn, lo que indicaría una falta de homogeneidad en dicho contenido en el fango, por lo que no podemos determinar la capacidad de fijación de los elementos minoritarios en el clinker. Esto no ocurre para el caso del crudo de referencia clinkerizado a 1450° C.

La capacidad de fijación de elementos minoritarios durante la clinkerización de los dos crudos es parecida, si bien destaca una pérdida 10 veces superior de vanadio (V) en el clinker M2 respecto del de referencia.

4.3.3.3.2. Calorimetría de conducción isoterma

A fin de comparar la reactividad con el agua de los clínkeres obtenidos, se hizo un estudio de la evolución del calor de reacción mediante calorimetría de conducción, sobre las muestras obtenidas a 1450° C, molidas a tamaño de partícula $<63\ \mu\text{m}$ y a las que se añadió 4 % de yeso, la relación fué $a/c=0,5$.

Se muestran en la **Figura 46** las curvas de velocidad de flujo de calor y de calor total de reacción desprendido para los cementos elaborados con el clinker de referencia y el clinker con lodo M2.

En la curva de evolución de velocidad de calor de ambos cementos se observan las clásicas etapas de hidratación inicial, con una primera señal intensa exotérmica que se debe al proceso inicial de disolución e hidrólisis de las fases del cemento con paso de iones a la disolución y precipitación de productos de reacción en la superficie de las partículas y que se produce inmediatamente después de mezclar el agua con el cemento, a continuación comienza un período de escasa actividad térmica denominado período de inducción en el que la disolución va enriqueciéndose en iones Ca^{2+} y OH^- hasta la sobresaturación y comienza la nucleación de los productos de hidratación finales; a continuación da comienzo la etapa denominada período de aceleración asociado a la precipitación masiva de los productos de reacción (Etringita, gel C-S-H y Ca(OH)_2) con un incremento muy importante de la velocidad de desprendimiento de calor; que mas adelante decae (período de desaceleración) en el que continúa la precipitación de hidratos, y en el que suele observarse una inflexión (aumento en la velocidad de flujo de calor) debido a la transformación de la etringita en monosulfoaluminato cálcico hidratado, al término de dicho período comienza el período estacionario o de difusión [40].

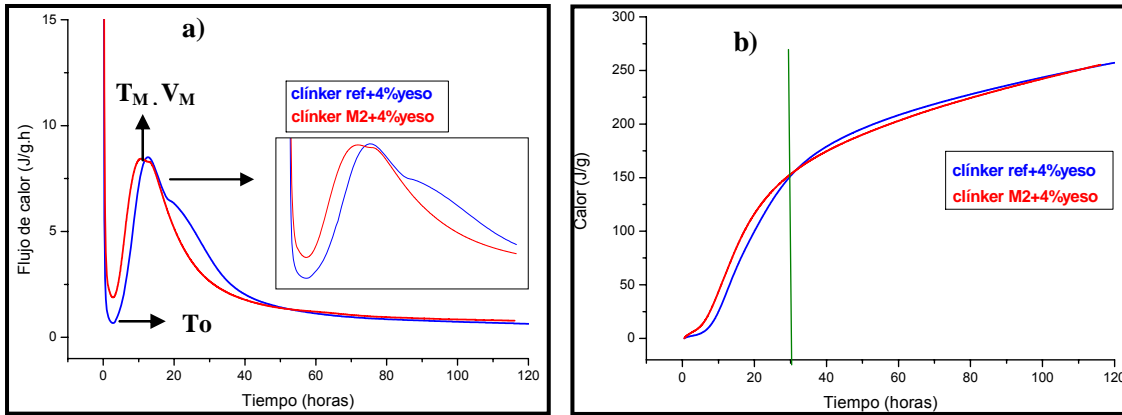


Figura 46. Evolución del calor de hidratación de los 2 clínkeres.

a) Velocidad de evolución de calor b) calor desprendido.

Los parámetros calorimétricos que se pueden calcular a partir de las curvas de evolución de calor se muestran en la **Tabla 24** donde:

T_o → Tiempo al cual finaliza el período de inducción.

T_M → Tiempo en el máximo de la curva de velocidad de flujo de calor

V_M → Máximos de la curva de velocidad de flujo calor

$\left\{ \begin{array}{l} 1^{er} \text{ pico} \\ 2^{er} \text{ pico} \end{array} \right.$

Tabla 24. Parámetros de calorimetría de conducción isoterma. Período de inducción, máximo flujo de calor y calor a las 72 y 32 horas.

	CL. REF + 4 % YESO	CL. M2 + 4 % YESO
$T_o (h)$	2,81	2,73
$T_M(h) (1^{er} \text{ pico})$	12,65	10,73
$T_M(h) (2^{er} \text{ pico})$	20,21	13,07
$V_M(h) (1^{er} \text{ pico})$	8,50	8,44
$V_M(h) (2^{er} \text{ pico})$	6,37	8,28
Calor (J/g) a 31,58 h	157,14	157,14
Calor (J/g) a 110 h	250,66	250,54

El análisis de los resultados calorimétricos muestra que el tiempo al que finaliza el período de inducción en ambos cementos es muy similar ($\approx 2,8$ h). El cemento M2 presenta el máximo de velocidad de flujo de calor dos horas antes que el cemento de referencia y la señal indicativa de la transformación de etringita en monosulfoaluminato cálcico hidratado 7 horas antes que el cemento de referencia. Estos resultados son coherentes con la diferente composición mineralógica de los dos clínkeres, el mayor contenido de C_3A en el clinker del cemento M2 justifica un más rápido desprendimiento de calor en la muestra y al contener una proporción relativa inferior de yeso/ C_3A , la etringita formada se inestabilizará antes. A su vez el Na_2O se incorpora a la fase aluminato (C_3A) y altera su estructura cristalina, acelera la disolución del C_3A y yeso, durante la hidratación inicial, pero no afecta al calor total de hidratación a largo tiempo [66].

El calor desprendido por el cemento M2 es superior durante las 31 primeras horas de hidratación (**Figura 46b**), pero a mayores edades ambos calores se igualan.

4.4. DISCUSIÓN

4.4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS FANGOS

Comparando la composición química del fango atomizado con la composición media de diversas cenizas de lodos EDAR recogidas de la literatura y mostradas en el trabajo de Cyr et al. [2], se concluye que las principales diferencias radican en la pérdida por calcinación, 4 veces superior en este caso, en los porcentajes de P_2O_5 (14 veces inferior) y el de Na_2O (6 veces superior). El contenido en $SiO_2 + Al_2O_3$, es decir de los componentes mas activos en la reacción puzolánica es similar a la media. A su vez el fango atomizado contiene una proporción de elementos pesados muy inferior a la de la media de las cenizas de lodos EDAR salvo en el vanadio que es sensiblemente superior.

Tanto el cromatograma obtenido por termoquemólisis como por saponificación (**Figura 1 y 2**) ponen de manifiesto que los componentes mayoritarios del lodo son los ácidos grasos y el perfil es compatible con la presencia de un acúmulo de biomasa de origen microbiano que forman los lodos [67]. En las aguas existe una importante población de microorganismos cuyo análisis de ácidos grasos proporciona resultados semejantes.

Asimismo, estudios sobre fangos de aguas residuales [68,69], muestran un perfil similar de ácidos grasos. Los microorganismos Gram-negativos se caracterizan principalmente por una gran abundancia de C16: 0 en sus espectros de masas y los Gram-positivos poseen una gran abundancia de cadenas de C15: 0 (iso o anteiso) en sus espectros de masas [69,70].

Con respecto a la composición mineralógica, la fase mayoritaria del fango atomizado es la mica, seguida de la calcita, cuarzo y clorita. Todos los trabajos de la literatura indican la presencia de cuarzo en las cenizas de lodos EDAR, algunos contienen sales de fósforo (hidroxilapatita y whitlockite), feldespatos, micas, calcita, etc. [71]. Cyr et al. [2] determinan el contenido en vidrio (40 %) superior al amorfo determinado por DRX en este trabajo (35 %) teniendo además en cuenta que en dicho amorfo se incluye 10-12% de materia orgánica. Otros autores [72,73] llegan a determinar contenidos de vidrio del 60-70 %.

De acuerdo con los resultados de ATD/TG el fango atomizado tiene una pérdida hasta 550° C del 14 % en peso. A esta temperatura ya toda la materia orgánica ha combustionado, y si se tiene en cuenta la pérdida de humedad del 2-4 % la cantidad de materia orgánica máxima es del 10-12 %, y su contenido en carbono orgánico del 2,9 %. Esta cantidad de materia orgánica es muy inferior a la contenida en otros lodos (38 % sobre residuo seco [74]) utilizados como componentes de morteros y hormigones, por lo que cabe esperar que modifique menos las propiedades físicas y mecánicas de los mismos.

La combustión de la materia orgánica en las condiciones de ensayo, se prolonga hasta los 500° C ya que aunque a través de DRX y FTIR, no se observa que se produzca entre 400 y 500° C otra modificación en la muestra que la desaparición de las reflexiones de la clorita, sin embargo la muestra pierde entre dichas temperaturas un 1 % de carbono, que se ha de atribuir a materia orgánica y no a carbonatos, dadas las bajas temperaturas. El contenido de carbono de la muestra tratada a 500 °C (2,19 %) corresponde a los carbonatos de la fracción inorgánica de la muestra, lo que es concordante con la composición mineralógica del fango atomizado (**Tabla 3**) (16,7 % de calcita y un 3,1 % de dolomita). Por encima de 500° C comienza la descomposición térmica de los carbonatos que tiene gran intensidad a 700° C, así como descomposición de la mica, feldespatos etc.; se producen además reacciones en estado sólido con formación de nephelina.

La actividad puzolánica de un material está relacionada con su composición (altos contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 favorecen tal actividad) pero también con su estructura, cuanto mas amorfa es esta mayor es la actividad. En general el silicio de las puzolanas forma parte de un material vítreo (puzolanas naturales, cenizas volantes, humo de sílice etc.) o amorfo (caso del metacaolín), o bien de zeolitas cristalinas. El Si suele estar formando parte de una red de silicatos tridimensional (Si Q^4), en la que tetraedros de AlO_4 sustituyen con frecuencia a tetraedros de SiO_4 , como formadores de red. De acuerdo con los resultados de RMN, la mayor parte del Si en el fango atomizado está formando parte de la capa tetraédrica de los filosilicatos, es decir en estructuras Q^3 de tetraedros de silicatos unidos a través del oxígeno a otros 3 tetraedros de silicato en una red cristalina, bastante estable y consecuentemente escasamente reactiva con la portlandita; a su vez el 75 % del Al está en forma octaédrica, lo que tampoco favorecería una buena actividad puzolánica.

El tamaño medio de partícula del fango atomizado es de 24 μm , inferior al tamaño medio de partículas de SSA (cenizas de lodos de EDAR) [2], su forma es redondeada y su superficie BET es un orden de magnitud mayor que la del cemento Portland, sin embargo es inferior a la superficie BET de muchas de las cenizas de lodos citadas en la bibliografía [75-77], lo que reduciría en principio su reactividad.

4.4.2. EL LODO COMO ADICIÓN AL CEMENTO

Cuando se sustituye cualquiera de los 2 cementos (CEMI 42,5R/SR o CEMI 42,5N/SR) por fango, se necesita mayor cantidad de agua de consistencia debido a que el fango tiene una superficie específica BET muy grande (3,29 m^2/g), superior a la de los cementos.

Al estudiar la evolución de las resistencias mecánicas de las pastas de cemento CEMI 42,5N/SR y cemento- lodo 90/10 y 70/30, amasadas con el agua de consistencia normal se constató un fortísimo descenso de las mismas en las pastas con lodo, sobre todo en las resistencias a compresión a un día con índices de actividad resistente de 30,3 en los cementos 90/10 y de 26,78 en los 70/30 (**Tabla 25**). Las resistencias a compresión de las pastas aumentan con el tiempo de hidratación pero en el caso del cemento 70/30 el índice de actividad resistente no alcanza el 30 % a ninguna edad. Los descensos en las prestaciones mecánicas de las pastas se podrían parcialmente justificar por la mayor relación agua/cemento utilizada en su amasado (**Tabla 2**) que habría producido un incremento grande de porosidad (**Tabla 14 y Figura 33**).

Tabla 25. Índice de actividad resistente de las pastas.

	COMPRESIÓN				FLEXOTRACCIÓN			
	I.A.R. (%)				I.A.R. (%)			
	1d	2d	7d	28d	1d	2d	7d	28d
90/10	30,37	41,93	47,83	49,16	46,22	71,81	71,84	83,71
70/30	26,78	26,57	24,85	24,73	42,65	45,53	38,12	53,21

Sin embargo la adición de lodo afecta a la hidratación del cemento sobre todo a primeras edades y ello es también una causa del descenso de las resistencias mencionado. Los estudios calorimétricos revelaron que la sustitución parcial de cemento por lodo dio lugar a un retraso considerable en la velocidad de hidratación, incluso en las muestras de 90/10. La mayor sustitución de cemento (*muestra 70/30*) altera significativamente las etapas de hidratación inicial, alargando el periodo de inducción más de 12 h. Durante ese periodo se produce la hidratación de la basanita y anhidrita del cemento y se forma un sulfoaluminato amorfo a los rayos X pero con bandas en el espectro FTIR en una posición similar a la etringita. La ausencia de portlandita en el difractograma y en el espectro FTIR de la muestra 70/30 tras 15 horas de hidratación confirman el retraso en la hidratación de los silicatos observado en la curva calorimétrica.

El efecto de los lodos sobre la hidratación del cemento y el desarrollo resistente de las pastas no se observa solo a edades tempranas sino que en las pastas de cemento –fango curadas durante 28 días contienen menos portlandita y mas silicato anhidro que aquellas exentas de fango, tal y como revelan los datos obtenidos a partir de los espectros FTIR, los difractogramas y los termogramas de las mismas.

Los retrasos en la hidratación podrían deberse a una reacción entre los ácidos grasos del lodo y el Ca^{2+} y los iones OH^- en el medio, que tuviese un efecto inhibitor de la nucleación de la portlandita. El alto contenido en álcalis de los lodos atomizados también podría contribuir a retrasar el proceso de hidratación de los silicatos de calcio del cemento [42]. Según Albayrak et al. [78], la presencia de ácidos grasos retrasa el tiempo de fraguado y disminuye las resistencias hasta en un 50 %, que se atribuyen a la fragilidad de los dobles enlaces presentes en las estructuras de los ácidos grasos, que se oxidan fácilmente durante el periodo de curado por el oxígeno disuelto en el agua, causando fisuras microscópicas.

Otros autores observaron más largos tiempos de fraguado del cemento y menor velocidad de hidratación en la presencia de ácidos grasos, con intensas alteraciones en la formación inicial de etringita y lo explican por el efecto hidrofóbico de los ácidos cuando se adhieren a las partículas de cemento [41].

La sustitución de cemento por fango produce una alteración en los fraguados (incluso en la mezcla 70/30 se produce falso fraguado [79]) y una disminución muy importante en el escurrimiento de los morteros normalizados, que no es directamente proporcional al porcentaje de sustitución. El mortero está extremadamente seco en la mezcla cemento/fango = 80/20, recuperando parte de su plasticidad en mezclas con mas fango.

Las resistencias mecánicas de los morteros normalizados en los que la relación agua/cemento se mantuvo constante e igual a 0,5, también bajan de modo muy importante incluso con la sustitución de tan solo el 10 % de cemento por fango. Al calcular el Índice de Actividad Resistente (IAR) (Tabla 16), en el que se relaciona las resistencias a compresión a 28 días de los morteros elaborados con cemento conteniendo distintos porcentajes de adiciones de fango, respecto a las mostradas por el cemento patrón, se observa que el IAR disminuye al aumentar el porcentaje de cemento sustituido por fango y que lo hace en una proporción muy superior a la de sustitución del cemento a todas las edades. Estos resultados indican que el fango no solo no actúa como adición activa, sino que ni siquiera lo hace como un inerte.

Las resistencias exhibidas por los morteros son muy inferiores a las obtenidas por otros autores [2, 4, 7 y 14], sin embargo hay que tener en cuenta que dichos experimentos están hechos con muestras de cenizas de lodos secos y calcinados a temperaturas hasta de 1000° C, lo que produce una eliminación de materia orgánica, una destrucción de la estructura cristalina de las fases lo que en definitiva equivaldría a una puzolana artificial. No existen en la bibliografía datos sobre el uso de lodos ETAP secos como adición a cementos, morteros u hormigones. Estudios realizados con adición a hormigones de fangos EDAR secos pero sin calcinar, (fangos con mucha mayor proporción de materia orgánica pero menos álcalis) muestran disminuciones importantes de resistencias mecánicas [80] y los autores no recomiendan adiciones superiores al 10 % y solo se recomiendan para usos muy limitados.

4.4.3. EL LODO COMO MATERIA PRIMA

Del estudio por DSC/TG del fango atomizado se pueden extraer algunos resultados de interés tecnológico. Así, la parte orgánica del fango atomizado combustiona hacia 300° C desprendiendo en esta reacción 678 J/g de fango. Esta temperatura de combustión es suficientemente alta como para garantizar que no se van a producir combustiones espontáneas ni explosiones en el molino de crudo de cemento.

El fango atomizado M2 sustituye a la arcilla al preparar el crudo M2. La principal diferencia de composición entre la arcilla y el fango es el contenido en SiO₂, de tal manera que el crudo con fango ha de dosificarse con mayor proporción de arena cuarzosa, mineral de más difícil cocción. Otra diferencia importante es el contenido en CaO y Na₂O del fango, muy superior al de la arcilla mientras que esta contiene mucho más MgO. En cuanto a la concentración de elementos minoritarios, el fango atomizado contiene mayor proporción de óxidos de Zn, Zr, V, Ni, Cu y As y menor contenido de BaO que la arcilla.

El empleo de fango en el crudo con respecto al de referencia (sin fango), hace que disminuyan los óxidos de Ba, Cu, Sr, Zn y Zr y que aumente el óxido de Cr.

El comportamiento térmico de ambos crudos hasta 1200° C es similar, no hay diferencias entre las temperaturas de descarbonatación. La señal exotérmica de reacción en estado sólido es mas intensa en el crudo M2, que a su vez alcanza la temperatura eutéctica unos 15 grados antes que el crudo de referencia. La señal exotérmica en la curva DSC a 1220° C del crudo M2 podría deberse a la formación masiva de C₂S por reacción del cuarzo con el CaO en un estrecho rango de temperaturas. En el crudo de referencia dicha reacción habría tenido lugar a menores temperaturas ya que su contenido en cuarzo es menor y es bien conocida la menor reactividad del cuarzo con respecto al SiO₂ de arcillas [81]. Ello podría ser indicación de una menor reactividad del crudo M2 con respecto al de referencia a temperaturas subsolidus. Por otra parte la presencia de MgO en el crudo de referencia justifica la temperatura de formación de primer fundido (1304° C) y la de Na y K la disminución de dicha temperatura en el crudo M2 (1282° C), 56 grados más baja que la temperatura del eutéctico en el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ [82].

La aptitud a la cocción de los crudos se relaciona con la velocidad de combinación del CaO durante un proceso térmico. Para evaluar la contribución del residuo M2 al contenido total de CaO libre que presentan los clínkeres obtenidos a 1400° y 1500° C, se han utilizado las ecuaciones empíricas [1 y 2] desarrolladas por Miller [83].

$$\text{CaO}_{1400^{\circ}\text{C}} = 0,31 (\text{LSF}-100) + 2,18 (\text{M}_s-1,8) + 0,33\text{C}_{125} + 0,73\text{Q}_{45} + 0,34\text{Aq} \quad [1]$$

$$\text{CaO}_{1500^{\circ}\text{C}} = 0,21 (\text{LSF}-100) + 1,59 (\text{M}_s-1,9) + 0,22\text{C}_{125} + 0,40\text{Q}_{45} + 0,08\text{Aq} \quad [2]$$

Donde, **LSF**- factor de saturación de cal, **M_s**- módulo silícico, **C₁₂₅**- % de caliza con un tamaño de grano >125 µm, **Q₄₅**- % de arena > 45 µm, **Aq** -el % de material arcilloso > 63 µm.

En el caso del clinker de referencia la cal libre vendrá determinada por los parámetros composicionales, LSF y Ms, del crudo puesto que los términos relativos al tamaño de las partículas se hacen nulos al tener la caliza utilizada un tamaño de grano inferior a 125 µm y al ser los de la arena y arcilla inferiores a 45 µm. En el caso de crudo que contiene fango atomizado se ha considerado en el cálculo la contribución de los términos composicionales y de tamaño del fango que contiene un 2,8 % de partículas mayores de 63 µm [83].

El análisis de los clínkeres obtenidos al calcinar los crudos a 1450° C (**Tabla 19**), revela ligeras diferencias composicionales entre ambos. En la **Tabla 26** se muestran los valores de sus respectivos LSF y Ms, calculados a partir de dichos análisis químicos y los valores de la cal libre experimental y la calculada aplicando las ecuaciones [1] y [2].

Tabla 26. Valores de cal libre calculados y experimentales y nuevos valores de los módulos calculados a partir de la composición química de los clínkeres.

				CAL LIBRE %		CAL LIBRE %	
	MÓDULOS CLÍNKERES			1400°C		1500°C	
	LSF	Ms	Mf	EXPER.	CALC. EC. [1]	EXPER.	CALC. EC [2]
<i>Clínker ref.</i>	98,02	2,20	1,46	2,38	0,26	0,66	0,06
<i>Clínker M2</i>	99,62	2,33	1,44	3,20	1,99	1,92	0,83

Introduciendo el valor de cal libre, de LSF, Ms y % de partícula del fango atomizado $> 63 \mu\text{m}$ en las ecuaciones [1] y [2] se calculan los coeficientes que afectan al término Aq en dichas ecuaciones; dichos coeficientes se muestran en la **Tabla 27**. El Coeficiente Aq obtenido para el crudo M2 calcinado a 1400°C es inferior (50 %) a la media estadística obtenida por Miller, lo que sería un índice de la buena aptitud a la cocción del fango como componente del crudo; sin embargo, dicho coeficiente es superior a la media estadística, (25 %), cuando la temperatura de calcinación del crudo fue de 1500°C .

Tabla 27. Valores de coeficiente Aq del crudo M2 calculados a partir de la composición química de los clínkeres, su cal libre y sus datos de finura

MUESTRA	Coef.Aq	Coef.Aq (ec. Miller)
Crudo M2 1400°C	0,168	0,34
Crudo M2 1500°C	0,103	0,08

Los valores de cal libre obtenidos experimentalmente en ambos clínkeres son superiores a los predichos en el modelo a las dos temperaturas de estudio, lo que estaría indicando una reactividad de las materias primas algo inferior a la media estadística.

Los valores de cal libre obtenidos experimentalmente son siempre superiores en el clinker de fango que en el de referencia. Esta diferencia se justifica por el aporte del término Aq del polinomio (0,95 % de CaO, debido al tamaño de partícula del fango M2) en el clinker M2 obtenido a 1400°C pero no en el obtenido a 1500°C . La razón de ello habría que buscarla en el mayor contenido de arena cuarzosa, (más difícil de cocer que la arcilla o el fango), en el crudo que contiene fango atomizado, o al mayor contenido en álcalis de dicho crudo aportados por el fango.

Las diferencias en la mineralogía de los dos clínkeres observadas por DRX y que se refieren fundamentalmente a la composición de la fase intersticial son compatibles con enfriamientos a diferente velocidad. De la Torre et al. [62] demuestran que un mismo clinker enfriado lentamente puede tener contenidos de aluminatos muy superiores y de belita inferiores que cuando se somete a un templado mas efectivo, en tanto que en ambos casos la composición mineralógica de acuerdo a Bogue sería la misma. Así el clinker M2 se enfrió mas despacio y como consecuencia de ello cristalizó mayor cantidad de C_3A a partir de la masa fundida y menos fase ferrítica, que presumiblemente será mas pobre en Al, en tanto que el clinker de referencia se enfrió a mayor velocidad. En el estudio realizado por microscopía de los dos clínkeres obtenidos a 1450°C se confirma la mayor

abundancia y el mayor tamaño de los cristales de C_3A en la fase intersticial del clinker M2 con respecto a lo observado en el clinker de referencia y ello confirmaría la hipótesis del enfriamiento más lento del clinker M2.

Los clínkeres obtenidos contienen una elevada proporción de silicatos cuya estimación difiere al ser realizada por Bogue o por Rietveld. Así el contenido de alita determinado por DRX en ambos es similar y aproximadamente 8 % superior al calculado por las fórmulas de Bogue, en tanto que en el caso de la belita los valores obtenidos a través de Bogue son superiores. Esto se puede explicar porque en la formulación de Bogue se asume que sólo existe calcio en los sitios cristalográficos no-tetraédricos de los silicatos y sólo incorporan silicio en los sitios tetraédricos (mientras que el microanálisis de la **Tabla 21** demuestra que aceptan Mg y Al).

La morfología de los silicatos en los dos clínkeres observada por microscopía es similar, destacando únicamente, una mayor heterogeneidad en la distribución de las fases en el clinker M2 que en el de Referencia.

4.5. CONCLUSIONES

1º El proceso de secado de fangos ETAP mediante atomizador, produce un material pulverulento de fácil manejo, cuyo tamaño de partícula y forma redondeada son parecidos al del cemento Portland comercial, y la superficie específica BET tiene un orden de magnitud mayor, por tanto podría ser apto para sustituir al cemento.

2º El fango atomizado contiene un 12-14 % de materia orgánica, 2-4 % de humedad, moscovita (25,9 %), cuarzo (11,6 %), calcita (16,7 %), dolomita (3,1 %) y clorita (4,6 %), anortoclasa (2,3 %) y el 35 % de material amorfo. El contenido de metales pesados (excepto vanadio) en estos lodos atomizados fue mucho menor que en las cenizas de lodos de depuradora.

3º En los lodos atomizados estudiados, el contenido en $SiO_2 + Al_2O_3$, es decir de los componentes mas activos en la reacción puzolánica es similar a la media encontrada en la literatura para las cenizas de lodos de depuradora, sin embargo su estructura es esencialmente cristalina y no muestra actividad puzolánica al ser sometido al ensayo de Frattini.

4º La sustitución parcial de cemento por lodo da lugar a un retraso considerable en la velocidad de hidratación, incluso en las muestras 90/10. La sustitución del 30 % de

cemento produce alteraciones importantes en la hidratación inicial, alargando el periodo de inducción más de 12 h, y retrasando la hidratación del silicato. Una reacción entre los ácidos grasos y el Ca^{2+} y los iones OH^- en el medio, podría inhibir la nucleación de la portlandita.

5° La adición de lodo aumenta la porosidad de las pastas y por tanto se reducen sus resistencias mecánicas.

6° Los morteros elaborados con cemento Portland tipo CEM I 42,5 R/SR mezclados con 10 a 30 % de lodo atomizado presentan una disminución importante en su escurrimiento y menores resistencias mecánicas que las del cemento control, con valores del índice de actividad resistente a los 28 días entre 30 y 50 %. El fraguado de esos cementos de mezcla se ve igualmente alterado con respecto al del cemento patrón.

7° Según los resultados de FTIR la presencia de ácidos grasos en las mezclas de lodo atomizado / cemento puede inducir la formación de etringita amorfa.

8° Se demuestra que el fango atomizado puede ser usado como materia prima para la elaboración de crudos de cemento, en sustitución parcial o total de la arcilla.

9° La fracción orgánica del fango atomizado combustiona hacia 300° C desprendiendo en esta reacción 678 J/g de fango. La combustión de la materia orgánica en las condiciones de ensayo, se prolonga hasta los 500° C. Estas temperaturas de combustión son suficientemente altas como garantizar que no se van a producir combustiones espontáneas o explosiones en el molino de crudo de cemento, cuando este fango se utilice como materia prima en la elaboración de crudos de cemento.

10° La aptitud a la cocción del crudo conteniendo fango atomizado es algo inferior a la del crudo de referencia, ello se debe a su mayor contenido en cuarzo siendo buena la reactividad mostrada por el fango atomizado.

11° El clínker obtenido tras su calcinación durante 30 minutos a 1450° C a partir del crudo conteniendo 12 % de fango atomizado en sustitución de la arcilla, contiene más del 75 % de silicatos y un 22 % de fase intersticial. No se han encontrado diferencias en el tamaño de los cristales de silicatos ni en su composición, al comparar la microestructura de ese clínker con la del clínker de referencia, aunque sí una distribución de fases ligeramente más heterogénea.

4.6. **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Patent nº ES2157752 (A1), (2002) “Procedimiento de obtención de un producto pulverulento a partir de la fracción de rechazo de una planta potabilizadora de agua, producto obtenido con tal procedimiento y utilización de tal producto”.
(http://lp.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=ES&NR=2157752A1&KC=B1&DB=lp.espacenet.com&locale=es_LP).
- [2] Cyr M., Coutand M., Clastres P., (2007) “Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials”, *Cement and Concrete Research*, 37, pp. 1278-1289.
- [3] Monzó J., Payá J., Borrachero M.V. and Córcoles A., (1996) “Use of sewage sludge ash (ssa)–cement admixtures in mortars”, *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1389–1398.
- [4] Monzó J., Payá J., Borrachero M.V. and Peris-Mora E., (1999) “Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (ssa) and portland cements with different tricalcium aluminate content”, *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 87–94.
- [5] Pan S.C., Tseng D.H., Lee C.C. and Lee C., (2003) “Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties”, *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1749–1754.
- [6] Chen C.H., Chiou I.J. and Wang K.S., (2006) “Sintering effect on cement bonded sewage sludge ash”, *Cement and Concrete Composites*, 28, pp. 26–32.
- [7] Alcocel E.G., Garces P., Martínez J.J., Payá J. and Andión L.G., (2006) “Effect of sewage sludge ash (ssa) on the mechanical performance and corrosion levels of reinforced portland cement mortars”, *Materiales de Construcción*, 56, pp. 31–43.
- [8] Tay J.-H., (1989) “Reclamation of wastewater and sludge for concrete making”, *Resources, Conservation and Recycling*, 2, pp. 211–227.
- [9] Al Sayed M.H., Madany I.M. and Buali A.R.M., (1995) “Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions”, *Construction and Building Materials*, 9, pp. 19–23.
- [10] Monzó J., Payá J., Borrachero M.V. and Gírbés I., (2003) “Reuse of sewage sludge ashes (ssa) in cement mixtures: the effect of ssa on the workability of cement mortars”, *Waste Management* 23, pp. 373–381.
- [11] Wang K.S., Chiou I.J., Chen C.H. and Wang D., (2005) “Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash”, *Construction and Building Materials*, 19, pp. 627–633.
- [12] Chiou I.J., Wang K.S., Chen C.H. and Lin Y.T., (2006) “Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash”, *Waste Management*, 26, pp. 1453–1461.
- [13] Luo H.L. and Lin D.F., (2007) “Study the surface color of sewage sludge mortar at high temperature”, *Construction and Building Materials*, 21, pp. 90–97.

- [14] Garcés P.A., Pérez Carrión M.A., García-Alcocel E.B., Payá J., Monzó J. and Borrachero M.V., (2008) “Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash”, *Waste Management*, 28, pp. 2495–2502.
- [15] Kikuchi R., (2001) “Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker”, *Resources Conservation and Recycling*, 31, pp.137-147.
- [16] Lin K.L., Lin C.Y., (2005) “Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material”, *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1999-2007.
- [17] Lin K.L., Chiangand K.Y., Lin C.Y., (2005) “Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers”, *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1074-1081.
- [18] MIDI (1990) “Identification of bacterial by gas chromatography of celular fatty acids”, Technical note 101, MIDI, Newark, USA.
- [19] European Standard: prEN 12457-2 (2002) “Characterisations of waste –Leaching- Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm”
- [20] UNE-EN 196-5:2006 - Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos.
- [21] UNE-EN 196-3:2005+A1:2009 - Método de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- [22] UNE-EN 196-1:2005 - Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- [23] UNE 80243:2002 - Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; Método del etilenglicol.
- [24] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D.,Scardi P.,(1999) “Rietveld refinements guidelines”, *Journal of Applied Crystallography*, 32, pp. 36-50.
- [25] De la Torre M.A.G. (2003) "Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld" Tesis Doctoral.
- [26] Oinuma K., Hayashi H., (1965) “Infrared study of mixed- layer clay minerals”, *The American Mineralogist*, 50.
- [27] Grube M., Lin J.G., Lee P.H. and Kokorevicha S., (2006) “Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy”, *Geoderma*, 130, pp. 324–333.
- [28] Zhu Y, Zhao Y.,(2011) “Stabilization process within a sewage sludge landfill determined through both particle size distribution and content of humic substances as well as by FT-IR analysis”, *Waste Management and Research*, 29, pp. 379-385.
- [29] Mackenzie K.J.D., Brown I.W.M., Cardile C.M. et al., (1987) “The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state ²⁹Si and ²⁷Al NMR”, *Journal of Materials Science*, 22, pp. 2645–2654.

- [30] Markovic S., Dondurk V., Dimitrijevic R., (2003) "FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline", *Journal of Molecular Structure*, 654, pp. 223-234.
- [31] Deutsche Akademie Der Wissenschaften zu Berlin, (1962) "Mineralspektren", Akademie-Verlag, Berlin.
- [32] Kinsey R.A., Kirkpatrick R.J., Hower J., Smith K.A. and Oldfield E., (1985) "High-Resolution ^{27}Al and ^{29}Si Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopic study of layer silicates, including clay-minerals", *American Mineralogist*, 70, pp. 537–548.
- [33] Sanz J. and Serratos J.M., (1984) " ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS NMR Spectra of phyllosilicates", *Journal of the American Chemical Society*, 106, pp. 4790–4793.
- [34] Alba M.D., Castro M.A., Naranjo M. et al., (2006) "Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n = 2, 3, 4)", *Chemistry of Materials*, 18, pp. 2867–2872.
- [35] Geisinger K.L., Oestrike R., Navrotsky A., et al., (1988) "Thermochemistry and structure of glasses along the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – NaBSi_3O_8 ", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, pp. 2405–2414.
- [36] Woessner D.E., (1989) "Characterization of clay minerals by ^{27}Al nuclear magnetic-resonance spectroscopy", *American Mineralogist*, 74, pp. 203–215.
- [37] Welch M.D., Barras J. and Klinowski J., (1995) "A multinuclear NMR-study of clinocllore", *American Mineralogist*, 80, pp. 441–447.
- [38] Komarneni S., Pidugu R. and Amonette J.E., (1998) "Synthesis of Na-4-mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr^{2+} uptake kinetics", *Journal of Materials Chemistry*, 8, pp. 205–208.
- [39] Kirkpatrick R.J., Kinsey R.A., Smith K.A. et al., (1985) "High resolution solid-state ^{23}Na , ^{27}Al , and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars", *American Mineralogist*, 70, pp. 106–123.
- [40] Jawed I., Skalny J. and Young J.F., (1983) "Hydration of portland cement". Edit by P. Barnes, *Structure and performance of cements*, Applied Science Publishers, London, pp. 237-318.
- [41] Hekal E.E., Abd-El-Khalek M., El-Shafey G.M. and Hashem F.S., (1999) "Mechanical and physicochemical properties of hardened portland cement pastes containing hydrophobic admixtures: Part 1. Compressive strength and hydration kinetics", *ZKG International*, 52, pp. 697–700.
- [42] Palomo A., Fernández-Jiménez A., Kovalulchuck G., Ordoñez L.M and Naranjo M.C., (2007) "OPC-Fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration", *Journal of Materials Science*, 42, pp. 2958–2966.
- [43] Silva D.A, Roman H.R, Gleize P.J.P., (2002) "Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 32, pp.1383-1390.

- [44] Ubbriaco P, Calabrese D. (1998) “Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste”, *Thermochimica Acta*, 321, pp. 143-150.
- [45] Chen Q.Y., Hills C.D., Tyrer M., Slipper I., Shen H.G., Brough A., (2007) “Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals”, *Journal of Hazardous Materials*, 147, pp. 817-825.
- [46] Prince W., Espagne M., Aïtcin P.C., (2003) “Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility”, *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 635-641.
- [47] Ramachandran V. S., Paroli R. M., Beaudoin J. J. and Delgado A. H., (2003) *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Noyes Publications/Williams Andrew, New York.
- [48] Cheilas A., Katsioti M., Georgiades A., Malliou O., Teas C., Haniotakis E., (2007) “Impact of hardening conditions on to stabilized/solidified products of cement–sewage sludge–jarosite/alunite”, *Cement and Concrete Composites*, 29, pp. 263-269.
- [49] Malliou O., Katsioti M., Georgiadis A., Katsiri A., (2007) “Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge”, *Cement and Concrete Composites*, 29, pp. 55-61.
- [50] Katsioti M., Katsiotis N., Rouni G., Bakirtzis D., Loizidou M., (2008) “The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals”, *Cement and Concrete Composites*, 30, pp. 1013-1019.
- [51] Zhang N., Sun H., Liu X., Zhang J., (2009) “Early-age characteristics of red mud–coal gangue cementitious material”, *Journal of Hazardous Materials*, 167, pp. 927-932.
- [52] Peschard A. Govin A., Grosseau P., Guilhot B., Guyonnet R., (2004) “Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages”, *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 2153-2158.
- [53] Odler I. and Abdul-Maula S., (1984) “Possibilities of quantitative determination of the AFt- (ettringite) and AFm-(monosulphate) phases in hydrated cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, 14, pp. 133-141.
- [54] Diamond S., (2001) “Calcium hydroxide in cement paste and concrete a microstructural appraisal. In: Skalny JP, Editor”, *Materials Science of Concrete, Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete*. American Ceramic Society, Westerfield, OH, pp. 37-58.
- [55] Diamond S., (2004) “The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer”, *Cement and Concrete Composites*, 26, pp. 919-933.
- [56] Kakali G., Parissakis G., Bouras D., (1996) “A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide”, *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1473-1478.
- [57] Puertas F., García-Díaz I., Barba A., Gazulla M.F., Palacios M., Gómez M.P., Martínez-Ramírez S., (2008) “Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production”, *Cement and Concrete Composites*, 30, pp. 798-805.

- [58] Blanco-Varela M.T., Palomo A., Vázquez T., (1984) "Effect of fluorspar on the formation of clinker phases", *Cement and Concrete Research*, 14, pp. 397-406.
- [59] Caponero J., Tenório A. S., (2000) "Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker", *Resources, Conservation and Recycling*, 29, pp. 169-179.
- [60] Lin K.L., Lin C.Y., (2005) "Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material", *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1999-2007.
- [61] Vázquez Moreno T., Blanco Varela M.T., (1981) "Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos con la química del cemento". *Materiales de Construcción*, 182, pp. 31-44.
- [62] De la Torre A.G, Bruque S., Aranda M.A.G., Blanco-Varela M.T, Zúñiga F.J., (2003) "Direct mineralogical quantification of pòrtland cements by the rietveld method" *Cemento y Hormigón* No. 850, pp. 4-15.
- [63] Fundal E., (1982) "Optical Measurements of Cement Clinker—Part I," *World Cement*, September 1982, pp.276-283; "Part II," *World Cement*, pp. 318-324.
- [64] Campbell D. H., (1999) "Microscopical examination and interpretation of portland cement clinker", *Portland Cement Association USA*.
- [65] Butt Y.M., Timashev V.V. and Osokin A.P., (1974) "The mechanism of clinker formation processes and modification of its structures", *Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement*, Moscu, pp. I-3/1-33.
- [66] Wistuba S., Stephan D., Raudaschl-Sieber G. and Plank J., (2007) "Hydration and hydration products of two-phase Portland cement clinker doped with Na₂O", *Advances in Cement Research*, 19, pp. 125-131.
- [67] Lichtfouse E., Berthier G., Houot S., Barriuso E., Bergheaud V. and T. Vallaey, (1995) "Stable carbon isotope evidence for the microbial origin of C₁₄-C₁₈ *n*-alkanoic acids in soils", *Organic Geochemistry*, 23, pp. 849-852.
- [68] Ibañez E., Borros S., Comellas L., Gassiot M., (1997) "Determination of B-hydroxy fatty acids in sewage sludge by using selected ion monitoring", *Journal of Chromatography A*, 775, pp. 287-293.
- [69] Basile F., Voorhees K.J. and Hadfield T.L., (1995) "Microorganism gram-type differentiation based on pyrolysis-mass spectrometry of bacterial fatty acid methyl ester extracts", *Applied and Environmental Microbiology*, 61, pp. 1534-1539.
- [70] Conrad A., Kontro M., Keinänen M.M., Cadoret A., Faure P., Mansuy-Huault L., Block J.C., (2003) "Fatty acids of lipid fractions in extracellular polymeric substances of activated sludge flocs", *Lipids*, 38, pp. 1093-1105.
- [71] Donatello, S., (2009) "Characteristics of incinerated sewage sludge ashes: potential for phosphate extraction and re-use as a pozzolanic material in construction products". PhD thesis, Imperial College London.

- [72] Dyer T.D., Halliday J.E. and Dhir R.K., (2001) "Hydration reaction of sewage sludge ash for use as a cement component in concrete production, recycling and reuse of sewage sludge", *Proceeding of the International Symposium*, 19–20, pp. 227–238.
- [73] Anderson M., Elliott M., Hickson C., (2002) "Factory scale trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, pp. 345-351.
- [74] Valls S., Vázquez E., (2000) "Stabilization and solidification of sewage sludges with portland cement", *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1671-1678.
- [75] Wang K.S., Chiou I.J., Chen C.H., Wang D., (2005) "Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash", *Construction and Building Materials*, 19, 627-633.
- [76] Pan S.C. and Tseng D.H., (2001) "Sewage sludge ash characteristics and its potential applications", *Water Science and Technology*, 44, pp. 261–267.
- [77] Fontes C.M.A., Barbosa M.C., Toledo Filho R.D. and Goncalves J.P., (2004) "Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete", *International Rilem Conference on the use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, 8–11, pp. 797–806.
- [78] Albayrak A.T., Yasar M., Gurkaynak M.A., Gurgey I., (2005) "Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement", *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 400-404.
- [79] De la Cruz I., Vázquez T., Fernández-Peña O., (1983) "Sulfatos en el cemento portland y su incidencia en el falso fraguado: estado actual del conocimiento", *Materiales de Construcción*, 192, pp. 43-55.
- [80] Valls S., Yagüe A., Vázquez E., Mariscal C., (2004) "Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant", *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 2203-2208.
- [81] Buchi R. (1980) "Influence de la nature et la préparation des matières premières sur la reactivité des crus", *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris 1, p. I -1/3.
- [82] Bucchi R. (1981) "Features on the role of minor compounds in cement clinker. Part I", *World Cem Technol.*, 12, pp. 210-231.
- [83] Miller FM (1981) "La microscopie dans l'évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation", *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux* 731, 4, pp. 212-218.

Capítulo 5

CARBÓN ACTIVO DE ETAP

5. CARBÓN ACTIVO DE ETAP

5.1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, el principal combustible utilizado en las industrias cementeras era el carbón aunque también se utilizaban como combustibles primarios, coque de petróleo, gas natural y el propio petróleo. La sustitución de dichos combustibles por residuos industriales con cierta potencia calorífica, cuyo destino sería en otro caso la incineración, se revela como un modo de ahorro de combustibles fósiles y de reducción de las emisiones de CO₂ globales.

Por otra parte en algunos procesos industriales se generan gran cantidad de residuos que podrían utilizarse como combustibles alternativos. Así, en la estación de tratamiento de agua potable de Sant Joan Despí (Barcelona), se genera como residuo en el proceso de adsorción para depurar el agua, el carbón activo agotado, que si no se reutiliza se envía al vertedero, lo que supone un elevado coste. En las plantas potabilizadoras de España se producen 8400 Tm/año de carbón activo agotado [1], de esta cantidad 5000 Tm/año son gestionadas por Agbar.

Se ha evaluado con distintas metodologías el efecto de los combustibles alternativos sobre el proceso de clinkerización, así como sobre los clínkeres obtenidos, sin embargo no se ha encontrado bibliografía en torno a la sustitución de combustible tradicional por carbón activo agotado.

Con respecto a la incorporación de ceniza de carbón al clinker cuyos principales componentes son sílice y alúmina, existen algunos trabajos, así de acuerdo a Kaminskas [2] la composición de las cenizas de carbón oscila entre (% en peso): SiO₂ (35 – 60 %), Al₂O₃ (15 – 35 %), Fe₂O₃ (5 – 20 %), CaO (0 – 10 %), MgO, SO₃ y álcalis en pequeñas cantidades. Los óxidos mayoritarios coinciden con los del cemento por lo que las cenizas podrían incorporarse en la estructura del clinker de cemento.

Kaminskas [2] estudió la influencia de las cenizas de carbón adicionadas a crudos de silicato tricálcico en proporciones de 5, 10 y 15 %, y demostró que al incorporar dichas cenizas de modo creciente, éstas reaccionaban con la cal disminuyendo el % de C₃S en la muestra y aumentando el de otras fases como C₂S ó C₃A.

Trezza y Scian [3] estudiaron las características de los clínkeres elaborados con distintos niveles de adición de diferentes residuos en sustitución parcial del combustible. Los residuos fueron: carbón residual de petróleo con alto poder calorífico, una mezcla de combustible usado en la industria cementera [4] y aceite usado de coche [5]. Todos los residuos se calcinaron y sus cenizas se adicionaron al crudo en una proporción no superior al 20 %, obteniéndose que el carbón residual de petróleo no altera las propiedades del clínker aunque depende del porcentaje de incorporación y la mezcla de combustible. Por otra parte el aceite usado de coche incorpora trazas de metales al sistema (Co, Cr, Cu, Pb, Zn,...). La utilización como combustibles de aceite usado de coche [5] y de neumáticos usados [6] produce la incorporación de trazas de metales al sistema (Pb, Zn,... etc), lo que modifica la estructura cristalina de las fases formadas durante la clinkerización, esto da lugar a unos mayores requerimientos energéticos de molienda mejorando las propiedades mecánicas del material obtenido [5].

Al utilizar neumáticos usados en lugar de carbón se puede reducir la utilización de 1,25 toneladas de carbón por cada tonelada de neumáticos [6] cuya potencia calorífica es aproximadamente 31.400 kJ/kg [7]. Diversos autores han estudiado la influencia de la sustitución parcial del combustible tradicional por neumáticos usados sobre el clínker obtenido. Pipilikaki [7] analizando muestras de procesos industriales concluye que no se puede utilizar más de un 30 % de sustitución de neumáticos por combustible ya que debido al exceso de Zn que presentan daría lugar a problemas en el proceso de fabricación de cemento.

Puertas y Blanco-Varela [8] estudiaron clínkeres obtenidos de procesos industriales que han utilizado combustibles convencionales y combustibles alternativos (harinas cárnicas, neumáticos usados y mezclas de ambos). El porcentaje de sustitución no fue superior al 10 % del combustible tradicional. Los clínkeres que utilizaban neumáticos troceados presentaban mayores contenidos en Zn y Mn, pero no se observaron diferencias significativas en relación con los obtenidos mediante combustibles convencionales, en cuanto a su composición mineralógica ni en cuanto al tamaño, forma o distribución de las fases mayoritarias del clínker.

Twomey [9] estableció la naturaleza de las fases sulfato en el clínker de cemento utilizando como combustible coque de petróleo con alto contenido en azufre. Los resultados mostraron un aumento del sulfato en el clínker del 46 % que es exactamente el aumento del azufre en el combustible, por lo tanto el contenido en azufre en el clínker aumenta en proporción con la cantidad de azufre en el combustible.

También existen trabajos en la bibliografía en los que se utilizan cenizas volantes con alto contenido en carbón o desechos de minas de carbón como materia prima en la fabricación de cementos aprovechando también su potencia calorífica residual [10-12]. Así Bhatti [10] realizó un ensayo adicionando al cemento un 3 % de CV (ceniza volante) con alto contenido en carbón, lo que redujo tanto el consumo de combustible (2,6 %) como la emisión de NO_x (óxidos de nitrógeno) y aumentó la producción de clinker que no mostró diferencias en cuanto a su composición con un clinker tradicional.

En este trabajo se pretende estudiar la validez del carbón activo como combustible alternativo en hornos de clinker de Portland, en sustitución del coque de petróleo. Para ello se ha de caracterizar el mencionado carbón activo, determinando su composición, potencia calorífica, contenido en cenizas, metales pesados,..etc. Dado que las cenizas de carbón activo generadas por dicho uso se incorporarán al clinker, se ha de investigar si dicha incorporación afecta a sus propiedades o al proceso de clinkerización.

5.2. EXPERIMENTAL

El estudio se llevó a cabo sobre dos carbones activos agotados. En algunos ensayos se utilizó coque industrial como referencia.

5.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS Y DEL COQUE DE PETRÓLEO

Se determinó el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno mediante un horno Leco CHN- 2000, el azufre total mediante un horno Leco S-144-DR (carbón) y un horno Leco S-632 (coque), la humedad mediante pérdida de peso en estufa a 105° C y la potencia calorífica según la Norma ISO 1928 [13].

5.2.2. ESTUDIO DE LAS CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO Y DEL COQUE DE PETRÓLEO

Las cenizas del carbón y del coque de petróleo se obtuvieron mediante una rampa de calentamiento (según la Norma UNE 32004:1984 [14]) llegando hasta la temperatura máxima de 815° C. El contenido en azufre en las cenizas de carbón activo se determinó según la norma UNE-EN 196-2: 2006 [15] y mediante un horno Leco CS-200 y el S en las cenizas del coque de petróleo mediante horno Leco S-632.

La caracterización química de las cenizas de carbón activo se realizó con fluorescencia de rayos X (FRX) (elementos mayoritarios) y la concentración de elementos minoritarios se determinó mediante la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La caracterización mineralógica se realizó por espectroscopía IR (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). La muestra de ceniza se mezcló con Al_2O_3 (aprox. 30 % en peso), para cuantificar por DRX aplicando el método Rietveld las fases cristalinas presentes y el contenido de material amorfo.

El estudio granulométrico (caracterización física) se llevó a cabo por difracción de rayos láser.

5.2.3. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

Si el carbón se utiliza como combustible, sus cenizas se incorporarán al crudo, por lo que se hizo un estudio sobre el efecto de las cenizas como materia prima en el crudo. Así pues se elaboró un crudo con materias primas industriales (caliza y arena), ceniza de carbón en sustitución de la arcilla y el Fe_2O_3 usado fue un reactivo químico de laboratorio.

La caliza utilizada en la elaboración del crudo se molió a tamaño inferior a $125\ \mu\text{m}$; la arena a tamaño inferior a $45\ \mu\text{m}$ y la muestra de ceniza de carbón se utilizó sin moler con la granulometría de origen.

Una vez dosificadas, mezcladas y homogeneizadas las materias primas, se hicieron pastillas cilíndricas y se clinkerizaron según la metodología descrita en el *apartado 3.3.3*.

Los clínkeres así obtenidos se molieron a tamaño inferior a $63\ \mu\text{m}$, y se determinó su contenido en cal libre de acuerdo a la Norma UNE 80243:2002 [16].

La composición química del clinker obtenido a 1450°C , al igual que la del crudo con ceniza, se obtuvo mediante FRX y la caracterización mineralógica se realizó mediante FTIR y DRX, así como el análisis cuantitativo mediante el método de Rietveld y su estudio morfológico-textural se realizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM/EDX).

Finalmente para conocer la capacidad del clinker de retener elementos minoritarios, tras 30 minutos a 1450° C, se determinó el contenido de tales elementos en el crudo y clinker a través de ICP.

5.2.4. SIMULACIÓN DE COCCIÓN DE CRUDOS CON CARBÓN ACTIVO

Se estudió el efecto de la adición de carbón activo en proporciones del 5 y 7 % a un crudo industrial.

Para ello se prepararon 2 crudos:

1. **Crudo 0.25C**, elaborado con 0,25gr de carbón activo y 4,75 gr de crudo industrial (Molins).
2. **Crudo 0.35C**, elaborado con 0,35gr de carbón activo y 4,65 gr de crudo industrial (Molins).

Tras la mezcla y homogeneización del crudo con el carbón se hicieron pastillas cilíndricas de cada mezcla, de 2 cm de diámetro y de ≈ 4 g de peso, que se clinkerizaron con una rampa de calentamiento que pretendía simular a la industrial facilitada por cementos Molins representada en la **Figura 1**. La rampa real del horno y por tanto de los crudos se muestra en la **Figura 2**. Los crudos en definitiva no alcanzaron los 1500° C que estaban programados sino 1440° C. Los clínteres obtenidos se molieron a tamaño de partícula $< 63 \mu\text{m}$.

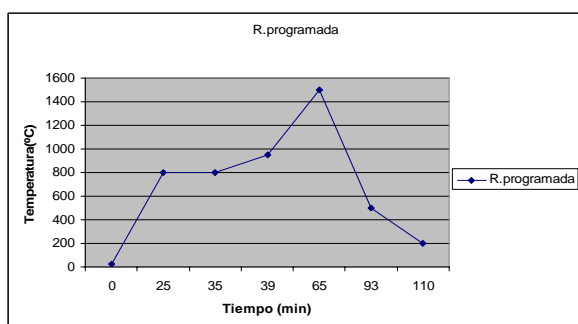


Fig.1. Rampa programada

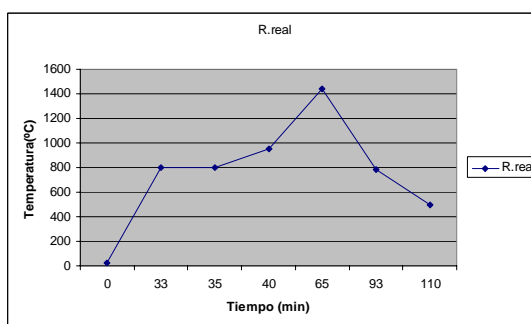


Fig.2. Rampa real

El mismo tratamiento térmico se realizó con el crudo industrial sin adición de carbón.

La caracterización de los clínkeres obtenidos a partir del crudo de Molins y de las mezclas de crudo de Molins y carbón activo, se realizó con la metodología previamente descrita en el apartado anterior (DRX, FTIR, cal libre, microscopía óptica y SEM/EDX).

5.3. RESULTADOS

5.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO Y DEL COQUE DE PETRÓLEO

En la **Tabla 1** se presentan los resultados obtenidos en torno al contenido en humedad, carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre; así como su poder calorífico (PCS) y el contenido en cenizas del carbón activo y del coque de petróleo.

Tabla 1. Composición química del carbón activo y del coque de petróleo.

MUESTRA	HUMEDAD	C	H	N	S	PCS*	CENIZAS
<i>Carbón activo</i>	8,31 %	79,20 %	1,32 %	0,95 %	0,85 %	6.623 kcal/kg	10,32 %
<i>Coque</i>	0,58 %	86,76 %	4,05 %	2,38 %	4,53 %	8.190 kcal/kg	0,81 %

PCS*: poder calorífico

Los resultados mostrados en dicha tabla indican que, como era de esperar, el elemento mayoritario es el carbono. También destaca el valor del poder calorífico de las muestras, que es alto (6.623 kcal/kg para el carbón y 8.190 kcal/kg para el coque), mostrando una adecuada potencia calorífica para poder ser incorporado como combustible en el caso del carbón activo.

5.3.2. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO

5.3.2.1. CARACTERIZACIÓN

5.3.2.1.1. Composición química

En la **Tabla 2** se muestran los análisis de las cenizas de carbón activo realizados por fluorescencia de rayos X (FRX) para mayoritarios e ICP para minoritarios.

Tabla 2. Composición química de las cenizas de carbón determinado por FRX e ICP.

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC*
Cenizas	29,4 ± 1,6	18,3 ± 1,6	4,56 ± 0,07	0,17 ± 0,01	2,4 ± 0,1	16,5 ± 0,4	14,1 ± 1,4	1,11 ± 0,03	1,29 ± 0,06	0,64 ± 0,04	0,98 ± 0,13	5,95

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

(ppm)	BaO	CdO	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	PbO	ZnO	ZrO ₂	As ₂ O ₃	SrO	V ₂ O ₅	BeO
Cenizas	1419,8 ± 12,9	<LD	169,5 ± 14,8	535,3 ± 170,4	1256,2 ± 98,3	1091 ± 103	127,7 ± 26,2	310,4 ± 12,3	197,2 ± 50,2	<LD	2234 ± 200	704 ± 73	63,4 ± 5,8

LD: Límite de detección

Ms	Mf	LSF
1,29	4,01	15,44

El contenido de S de las cenizas de carbón activo determinado en horno Leco se presenta en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Azufre de las cenizas de carbón activo determinado con un horno Leco.

MUESTRA	% S	S [SO ₃]
CENIZAS	6,07± 0,38	15,16± 0,94

Cabe destacar que en el tratamiento térmico para la obtención de la ceniza se pierde un 26 % del S contenido en el carbón activo. En un proceso de clinkerización hay mucho mayor contenido en Ca y la fijación del S será superior.

Tal y como se muestra en las **Tablas 2 y 3**, el contenido en SO₃ de las cenizas determinado a partir de datos de FRX y de horno Leco CS200, son muy parecidos y revelan un alto contenido en dicho óxido en el material. El contenido en SO₃ de las cenizas del coque de petróleo es de 2,05 %, inferior al de las cenizas de carbón activo.

5.3.2.1.2. Caracterización mineralógica

El espectro de FTIR de la ceniza (**Figura 3**) presenta bandas en el rango de 1200-400 cm^{-1} que indican que el componente mineralógico mayoritario de esta ceniza es una fase sulfatada, del tipo de anhidrita, CaSO_4 , ya que aparecen las vibraciones ν_3 de los grupos SO_4 en 1153 y 1118 cm^{-1} y los ν_4 en 677, 605 y 592 cm^{-1} [17, 18] y no se observan señales del agua ligado en la región de 4000-3000 cm^{-1} .

También se observan en este espectro bandas de IR indicativas de la presencia de cuarzo, como son las bandas de vibración Si-O-Si situada en el doblete 797 y 780 cm^{-1} y la de deformación Si-O-Si en 467 cm^{-1} . La presencia de tres bandas de IR hacia 1027, 974 y 936 cm^{-1} , podría indicar la presencia de alguna fase silicato.

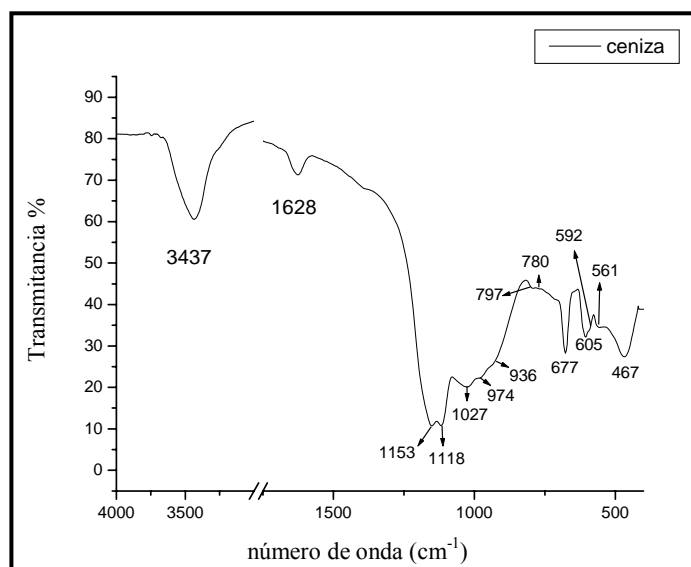


Figura 3. Espectro FTIR de la ceniza de carbón activo.

El análisis por difracción de rayos X de la ceniza (**Figura 4**), muestra un fondo muy elevado, lo que indica una baja cristalinidad de la muestra. La fase cristalina mas abundante es la anhidrita seguida del cuarzo, lo que confirma los resultados de FTIR.

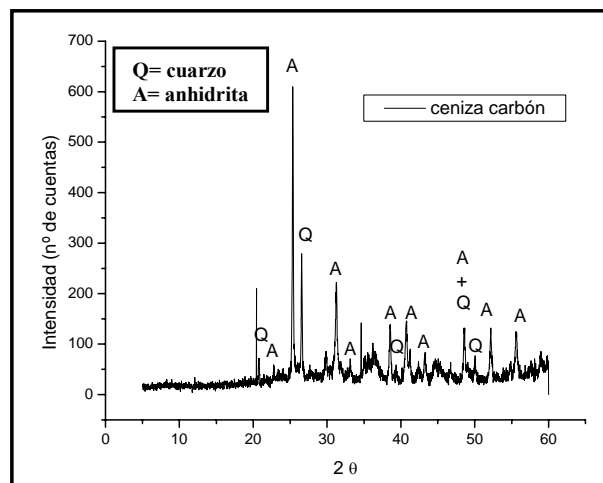


Figura 4. Difractograma de la ceniza de carbón activo.

La muestra ceniza de carbón activo, se mezcló con Al_2O_3 (aprox. 30 % en peso), para cuantificar las fases cristalinas y el contenido de material amorfo. El contenido de amorfo calculado incluye todo el material que no tiene orden a larga distancia (minerales amorfizados, materia vítrea, etc...), pequeñas fases cristalinas no identificadas (que estén por debajo de 0,5 % en peso); además de los defectos de los cristales y bordes de grano en las fases cristalinas cuantificadas. El análisis cuantitativo obtenido por el método de Rietveld se presenta en la **Tabla 4** junto con las fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) utilizadas para identificar cada una de las fases de la muestra. Tal y como se había visto en el difractograma anterior (**Figura 4**), las fases cristalinas mayoritarias son la anhidrita y el cuarzo, y la componente amorfa medida es del 59,1 %. El factor de desacuerdo final [19] fue $R_{wp} = 7,56$ %, lo que indica un buen resultado, ya que este factor nos indica el grado de acuerdo que existe entre el difractograma experimental y el calculado y ha de tener un valor lo más bajo posible [20].

Tabla 4. Análisis cuantitativo de fases de la ceniza de carbón activo.

FASE	FÓRMULA QUÍMICA	% EN PESO	JCPDS
<i>Cuarzo</i>	SiO_2	17,1(2)	46-1045
<i>Anhidrita</i>	CaSO_4	22,2(2)	86-2270
<i>Hematita</i>	Fe_2O_3	0,43(4)	33-0664
<i>Augita</i>	$(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}) [(\text{Si}, \text{Al})]$	1,1(1)	82-1227
<i>Amorfo</i>		59,1(2)	83-2080

El contenido en anhídrita es ligeramente menor del esperado si se considera que todo el SO_3 forma anhídrita (24-26 % de acuerdo con FRX y Leco). Si consideramos que los álcalis (Na_2O y K_2O) están también en forma de sulfatos, la cantidad de anhídrita sería del 20 %, por lo tanto es mayor el que hemos obtenido por DRX cuantitativo.

5.3.2.1.3. Caracterización física

La caracterización física de la ceniza de carbón activo se llevó a cabo mediante un estudio granulométrico por difracción de rayos láser. En la **Figura 5** se muestra la curva granulométrica y la distribución del tamaño de partícula de la ceniza de carbón.

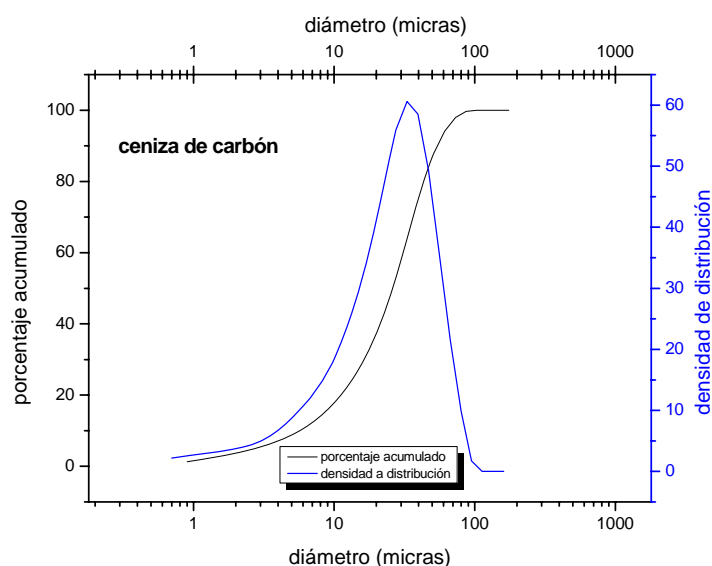


Figura 5. Granulometría y distribución del tamaño de partícula de la ceniza de carbón.

La distribución es unimodal donde el 90 % de las partículas presentan un tamaño inferior a 55 μm .

En la **Tabla 5** se presentan algunos datos de la granulometría por láser de la ceniza. Las partículas de ceniza de carbón son muy finas siendo el diámetro medio de 26 μm .

Tabla 5. Diámetro de partícula a los que es inferior el 10 %, 50 % y 90 % de la masa de la muestra.

MUESTRA D(μm)	10 % DE LAS PARTÍCULAS	50 % DE LAS PARTÍCULAS	90 % DE LAS PARTÍCULAS
CENIZA	<5,68	<26,10	<54,55

D=diámetro

5.3.2.2. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

5.3.2.2.1. Caracterización del crudo con ceniza

Se dosificó el crudo utilizando caliza (81,36 %), arena (6,30 %), ceniza de carbón (10,93 %) y Fe_2O_3 (1,38 %). En el análisis de la ceniza su contenido en CaO usado en la dosificación fue el % CaO total - % CaO ligado al SO_3 es decir **6,6 %**.

El análisis químico de la caliza, la arcilla, la arena, la ceniza de carbón y el óxido de Fe se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Análisis Químicos de las materias primas (FRX) (% en peso) e ICP (ppm)
1: Arcilla; 2: Caliza; 3: Arena; 4: Ceniza; 5: Fe_2O_3

%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	PC*
1	52,00	15,10	6,02	4,01	4,95	2,60	0,58	4,55	0,73	0,10	0,15	9,2
2	5,60	1,30	0,58	51,10	0,58	0,00	<0,01	0,23	0,07	0,01	0,10	40,5
3	89,40	3,90	0,61	2,06	0,03	0,00	0,07	1,79	0,04	<0,01	0,03	2,1
4	29,40	18,30	4,56	16,5	2,40	14,1	1,11	1,29	0,64	0,17	0,98	5,95
5	0,00	0,00	96,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,32	0,45	0,5

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

ppm	ZnO	ZrO ₂	PbO	BaO	B ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CdO
1	<20	<20	<20	725	480	75	195	<20	<20	<20	<20	<20	<20
2	<20	<20	<20	<20	<20	<20	57	<20	<20	<20	<20	<20	<20
3	<20	<20	<20	<20	<20	468	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4	310,4	197,2	127,7	1419,8	<LD	535,3	704,0	169,5	1091	1256,2	<LD	<LD	<LD

En el crudo con ceniza, la ceniza de carbón activo sustituye totalmente a la arcilla que se utiliza normalmente en los crudos industriales. En la **Tabla 7** se muestra el análisis químico del crudo de ceniza.

Tabla 7. Análisis químico del crudo de ceniza expresado en óxidos (% en peso) realizado por FRX e ICP.

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	PC*
Cr.cen.	13,60 ±0,34	3,80 ± 0,01	2,26 ±0,04	43,50 ±0,26	0,73 ±0,03	1,74 ±0,09	0,14 ±0,08	0,48 ±0,05	0,004 ±0,000	0,14 ±0,01	0,03 ±0,00	0,15 ±0,02	33,74

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

LD: Limite de detección

(ppm)	BaO	CdO	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	PbO	ZnO	ZrO ₂	As ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	SrO	BeO
Cr.cen.	290,29	<LD	8,04	112,42	191,63	313,62	68,01	90,76	66,86	<LD	114,25	<LD	504,34	8,33

Ms	Mf	LSF
2,24	1,68	98,79

5.3.2.2.2. Caracterización de los clínkeres

En la **Tabla 8** se muestran los valores de CaO libre de los clínkeres con ceniza de carbón calcinados a 1400°, 1450° y 1500 °C durante 30 minutos. Los valores de CaO libre obtenidos del clinker con ceniza, disminuyen al aumentar la temperatura.

Tabla 8. Valores de CaO libre del clinker (% en peso)

	1400° C	1450° C	1500° C
Clínker ceniza	2,08	1,10	0,77

En la **Tabla 9** se muestra el contenido en elementos minoritarios (expresado como óxidos) del crudo y del clinker obtenido a 1450° C; los valores del crudo están corregidos teniendo en cuenta la pérdida al fuego del mismo.

Tabla 9. Valoración de la pérdida de elementos minoritarios por la temperatura.

ICP (ppm)	CRUDO CENIZA CORR.	CLÍNKER CENIZA 1450°C	Δ
<i>BaO</i>	438,11	340,53	-97,57
<i>CuO</i>	289,20	252,16	-37,04
<i>MnO</i>	438,29	428,78	-9,51
<i>PbO</i>	102,63	90,69	-11,95
<i>SrO</i>	761,15	731,77	-29,39
<i>ZnO</i>	136,98	122,55	-14,43
<i>TiO₂</i>	2129,76	1989,99	-139,76
<i>V₂O₅</i>	172,43	155,31	-17,12
<i>ZrO₂</i>	100,91	99,96	-0,95
<i>P₂O₅</i>	1953,79	1661,19	-292,60
<i>BeO</i>	12,57	11,10	-1,46
<i>Total</i>	6535,82	5884,04	-651,78

Al clinkerizar el crudo de ceniza a 1450° C, muchos de los elementos minoritarios disminuyen en su proporción destacando las pérdidas del Ba, Ti y P, que son las más abundantes [21].

En el espectro FTIR de los clínkeres (**Figura 6**), se observan bandas de vibración de tensión de los OH a 3437 cm⁻¹ y de deformación H-O-H hacia 1632 cm⁻¹ del agua. Aparece una banda en la zona de vibración de tensión Si-O de los silicatos hacia 935 cm⁻¹, con 2 hombros, el primero 885 cm⁻¹ y el segundo a 865 cm⁻¹, característicos de la alita y la belita. A 630 cm⁻¹ aparece una banda característica de vibraciones Al-O de ferritos y aluminatos tricálcico. Las señales a 1115 cm⁻¹ (vibraciones de tensión ν_3 de los enlaces S-O de grupos sulfatos) y 617 cm⁻¹ (banda de deformación ν_4 O-S-O) son características de la anhidrita (CaSO₄). La banda a 517 cm⁻¹ es característica de los dos silicatos cálcicos y la de 453 cm⁻¹ es característica de las vibraciones Al-O del C₃A. No se observan diferencias importantes en el FTIR con la temperatura de clinkerización.

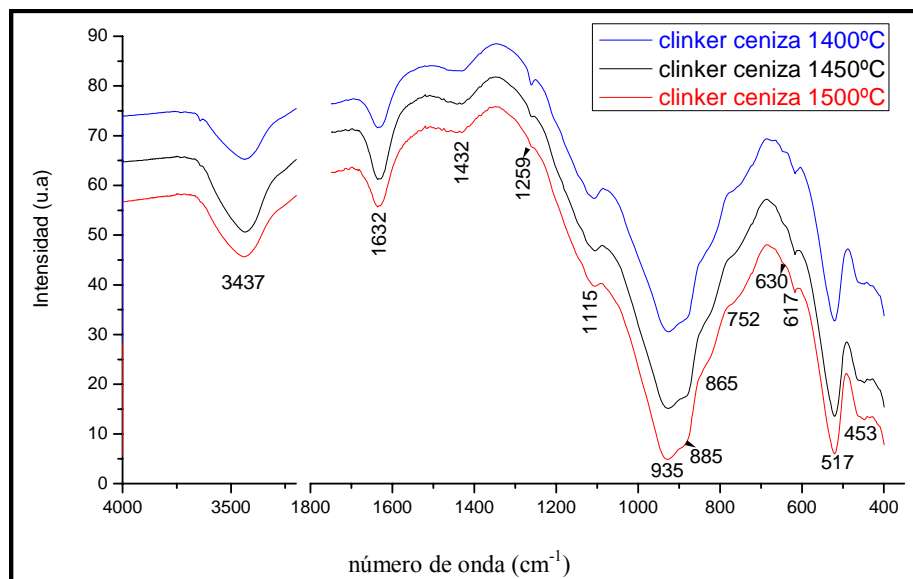


Figura 6. FTIR del crudo fabricado con ceniza de carbón y clinkerizado a 1400°, 1450° y 1500° C durante 30 minutos.

En la **Figura 7** se muestra el difractograma de los clinkeres de ceniza a 1400°, 1450° y 1500° C, clinkerizados durante 30 minutos, cuyo análisis muestra la presencia de alita, belita, cal [CaO], brownmillerita (Bw) [C₄AF], aluminato tricálcico [C₃A] y anhidrita (An) [CaSO₄], y no se observan diferencias en las fases con la temperatura.

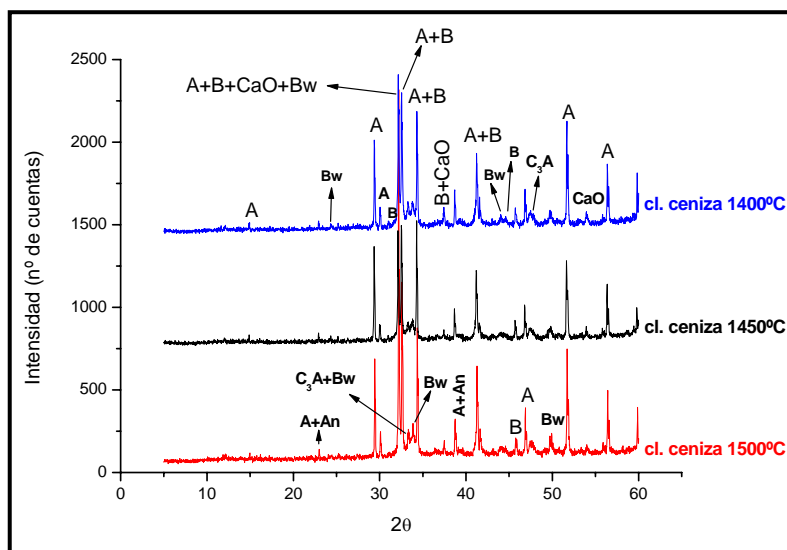


Figura 7. DRX de los clínteres de ceniza de carbón a 1400°, 1450° y 1500° C, clinkerizados durante 30 minutos. A=alita; B=belita; Bw=Brownmillerita; CaO= óxido de calcio; C₃A=aluminato tricálcico; An= anhidrita

El análisis cuantitativo de las fases de la muestra clinker de ceniza a 1450° C, efectuado por el método de Rietveld, normalizados al 100 % de fases cristalinas (sin tener en cuenta el contenido de material amorfo) y el análisis mineralógico aplicando las fórmulas de Bogue se muestra en la **Tabla 10**, junto con las fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) utilizadas para identificar cada una de las fases cristalinas de la muestra. El factor de desacuerdo final [19] fue $R_{wp} = 6,16 \%$, valor aceptable ya que es bajo [20].

De acuerdo con los resultados de DRX por Rietveld, el clínter contiene una elevada cantidad de alita y belita, respecto a la composición de la fase intersticial, presenta gran cantidad de fase ferrítica y es muy pobre en aluminatos.

Tabla 10. Análisis cuantitativo de las fases del clinker de ceniza obtenido a 1450° C, a partir de DRX y del análisis químico aplicando las fórmulas de Bogue.

FASES IDENTIFICADAS	% CLINKER CENIZA	% CLINKER CENIZA (BOGUE)	FICHAS JCPDS
$C_3S/\%$ <i>mono</i>	72,0(1)	67,59	13-0272
$B-C_2S/\%$	12,0(6)	9,48	33-0302
$C_3A/\%$ <i>cúbico</i>	2,8(2)	7,14	32-0149
$C_4AF/\%$ <i>orto</i>	12,8(4)	10,00	30-0226
$CaO/\%$	0,1(2)	1,10	37-1497
<i>Anhidrita/%</i>	0,2(1)		86-2270
<i>Relación (C_3S/ C_2S)</i>	6,0	7,1	

A través de microscopía óptica se observa que el clinker ceniza a 1450° C presenta cristales de alita de gran tamaño (100-140 μm) (**Figuras 8 y 11**), muy superior al tamaño del clinker de cemento con un tamaño de alita de (30-60 μm) [22]. Éstas aparecen como cristales idiomorfos, es decir, con caras cristalinas regulares y bien formadas. Las belitas tienen un tamaño de (10-30 μm) (**Figuras 9 y 10**), inferior al tamaño medio del clinker de cemento (20-45 μm) [22] y aparecen pequeñas y redondeadas, la fase intersticial no está bien distribuida, habiendo zonas con abundante fase intersticial y otras con muchos silicatos y muy poca fase intersticial. Los sulfatos se observaron como áreas de color negro en el microscopio óptico (**Figura 9**) y como zonas grises oscuras en las imágenes de retrodispersados (BSE) (**Figura 13**) [23].

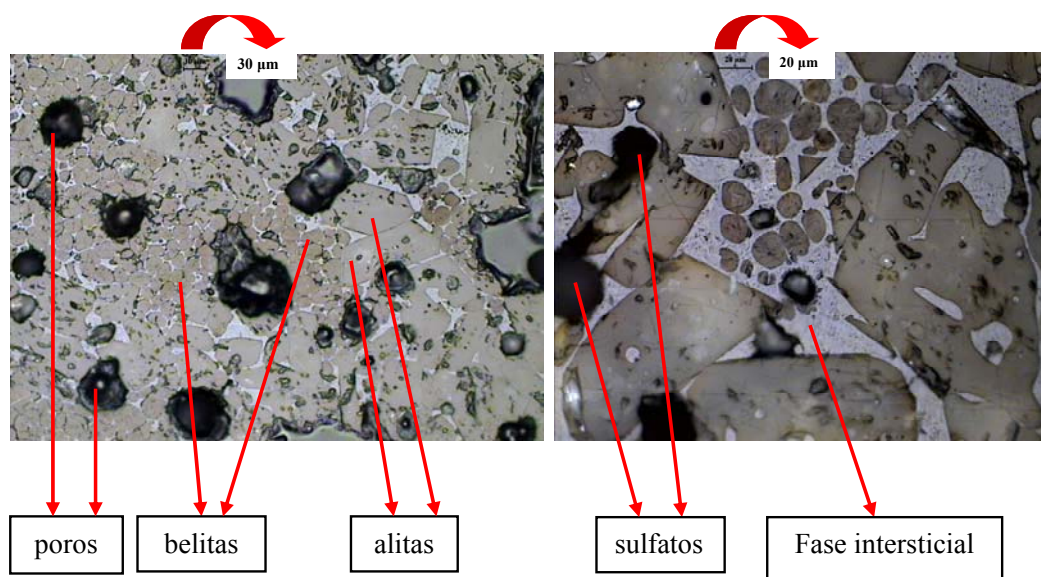


Fig.8. Microcopia óptica del clinker ceniza a 1450° C. Detalle de los cristales de alita de gran tamaño entre cristales de belita.

Fig. 9. Microscopía óptica del clinker ceniza a 1450° C. Detalle del cluster belítico de pequeño tamaño rodeado de fase intersticial con alto contenido en aluminato.

*** La longitud de la barra indicadora del tamaño (en micras) está ampliada a su derecha.**

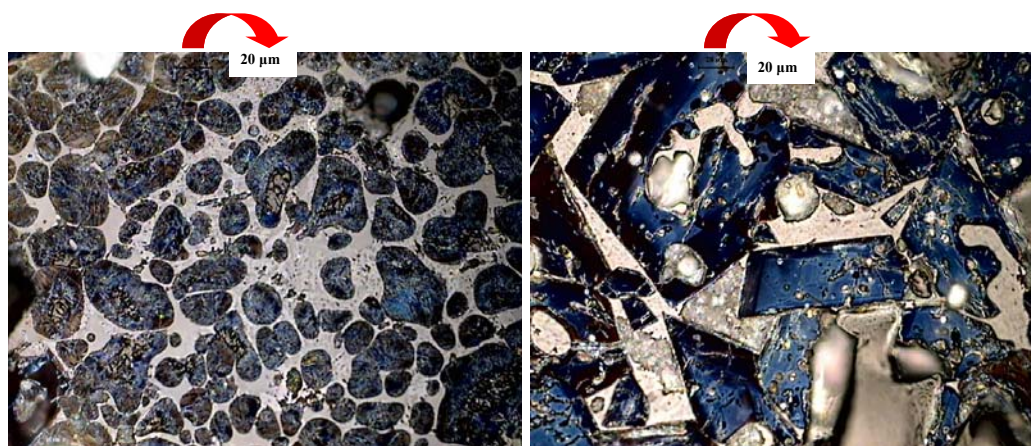


Fig.10. Microcopia óptica del clinker ceniza a 1450° C. Detalle de cristales de belitas de diferentes tamaños.

Fig. 11. Microscopía óptica del clinker ceniza a 1450° C. Detalle de cristales de alitas de gran tamaño.

La **Figura 8** presenta grandes zonas de sombras que son poros, lo que permitiría una mejor molienda del clinker [12]. En la **Figura 9** se observa la presencia de cristales de belita rodeados de una barrera de cristales de alita de gran tamaño [12], tal crecimiento está probablemente inducido por el azufre contenido en la ceniza [24].

Se ha realizado un estudio de la composición elemental de las fases del clinker de ceniza obtenido a 1450° C por SEM/EDX. En la **Figura 12** se muestran las imágenes correspondientes a las alitas (cuyos cristales son de gran tamaño) [25, 26] y belitas. En la **Tabla 11** se muestran los resultados de los análisis EDX de dichas fases expresados en forma de óxidos así como de los aluminatos y ferritos de la fase intersticial.

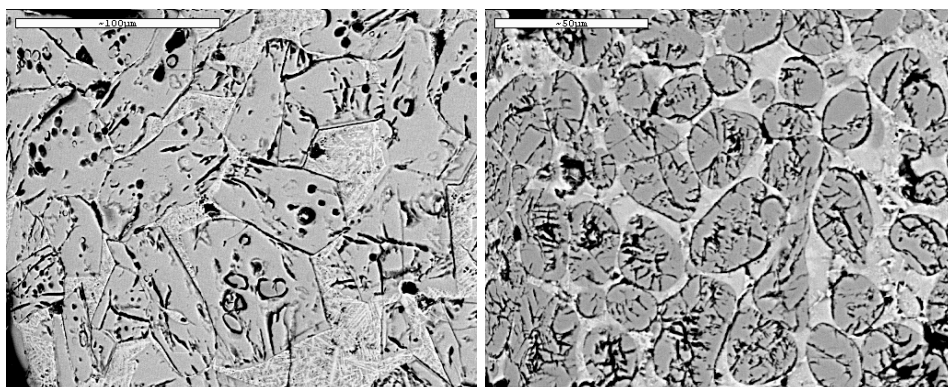


Figura 12. Micrografías BSE del clinker ceniza a 1450° C.
Alitas (izquierda) y belitas (derecha).

Tabla 11. Análisis químico obtenido por EDX del clinker ceniza a 1450° C.

ÓXIDOS	ALITAS	BELITAS	FASE INTERSTICIAL CLARA	FASE INTERSTICIAL OSCURA
Na_2O	0,2(1)	0,4(1)	0,03(8)	-----
MgO	0,7(1)	0,3(1)	1,6(3)	2(0)
Al_2O_3	0,9(4)	1,7(2)	22(1)	21(2)
SiO_2	25,6(6)	30,8(4)	6,2(8)	7(1)
SO_3	0,6(3)	2,2(2)	1,1(6)	1,1(8)
K_2O	0,39(5)	0,7(1)	0,5(2)	0,5(3)
CaO	70,6(5)	62,6(3)	53,0(5)	50(1)
Fe_2O_3	1,0(4)	1,3(1)	15,1(8)	18(1)

La fase intersticial estudiada por BSE presenta zonas mas claras (ferritos) y mas oscuras (aluminatos) que al ser analizadas por EDX y no parecen diferenciarse de modo acusado, lo que indica una falta de resolución de la técnica.

Respecto a la solubilidad sólida de los diferentes elementos en las fases silicato, los resultados están en concordancia con otros encontrados en la bibliografía [27-29] e indican que el Mg es más soluble en las alitas, mientras que la belita solubiliza más el Na, K, S y Al. Ambas fases (alitas y belitas) solubilizan bastante Fe y la cantidad de alúmina en estas fases silicato aumenta al incorporar sulfatos [30]. La concentración de sulfato en la belita es 4 veces superior que en alita y estos resultados son similares a los obtenidos en la bibliografía [31].

La **Figura 13** muestra una imagen obtenida por SEM de un detalle de la zona intersticial del clinker junto con dos análisis EDX de dos partículas de muy diferente composición.

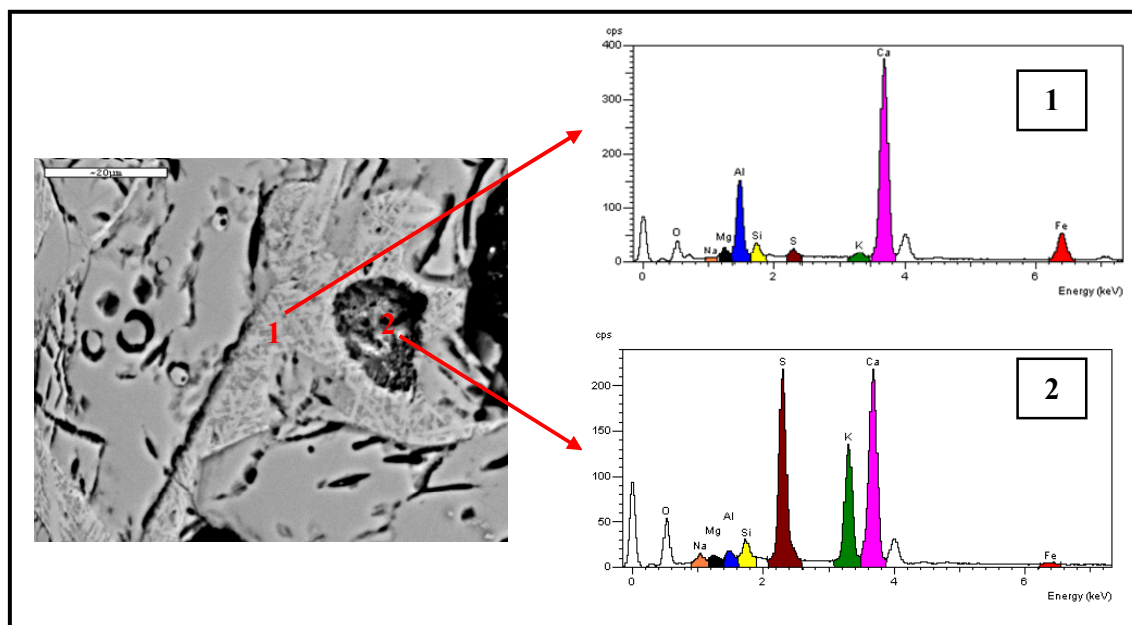


Figura 13. Vista general obtenida por BSE de la partícula que contiene gran cantidad de SO_3 (izq.) y microanálisis EDX de una partícula del clinker ceniza a 1450°C con gran cantidad de SO_3 (abajo dcha) y otra con poca cantidad (arriba dcha).

Tabla 12. Análisis químico de las partículas obtenido por EDX de la fase donde aparece gran cantidad de SO_3 y otra con poca cantidad del clinker ceniza (% en peso).

ÓXIDOS	1	2
Na_2O	1,28	2,44
MgO	1,27	1,05
Al_2O_3	24,45	1,37
SiO_2	6,44	3,37
SO_3	6,74	41,12
K_2O	2,18	16,65
CaO	46,27	33,14
Fe_2O_3	11,36	0,86

Como se observa en el análisis químico por EDX (**Tabla 12**), la partícula seleccionada como (2) del clinker de ceniza a 1450° C, contiene gran cantidad de SO_3 , K_2O y CaO sin embargo contiene bajo Fe_2O_3 y Al_2O_3 . Por el contrario la partícula (1) tiene más cantidad de Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO y menos contenido en K_2O y SO_3 que la (2). Se confirma por tanto la presencia de fases sulfáticas (anhidrita, langbeinita cálcica) cristalizadas en la fase intersticial del clinker [32]. El SO_3 es fijado en las belitas y parte reacciona con K_2O formando sulfatos alcalinos [33].

5.3.3. CLINKERIZACIÓN DEL CRUDO INDUSTRIAL CON CARBÓN ACTIVO

En la **Tabla 13** se muestran los valores de cal libre de los clínkeres con carbón activo y del clinker industrial (Molins); como cabía esperar al añadir carbón disminuye la cal del clinker.

Tabla 13. Valor de CaO libre de los clínkeres (% en peso).

1440°C	
MUESTRA	EXPERIMENTAL
Clinker 0,25 C	5,74
Clinker 0,35 C	6,67
Clinker Molins	7,80

Al comparar el espectro FTIR de los clínkeres del crudo industrial (molins) y del crudo industrial (molins) con carbón activo (0.25C y 0.35C) (**Figura 14**) respecto al clínker de ceniza de carbón (**Figura 6**), se observan diferencias en las bandas debidas a la portlandita y a la anhidrita. La banda hacia 3645 cm^{-1} debida a vibraciones ν_1 O-H de los grupos hidroxilos de la portlandita no aparece en el clínker de ceniza de carbón mientras que las bandas hacia 1113 cm^{-1} (vibraciones de tensión ν_3 de los enlaces S-O) y 617 cm^{-1} (banda de deformación ν_4 O-S-O) debidas a sulfatos (posible anhidrita), son menos intensas en el clínker industrial (molins) y en el clínker industrial (molins) con carbón activo (0.25C y 0.35C).

Las muestras (**Figura 14**) están algo meteriorizadas y la presencia de portlandita y de bandas moderadamente intensas de carbonatos (amorfo o aragonito) ($1488 - 1477\text{ cm}^{-1}$), es indicativo de ello.

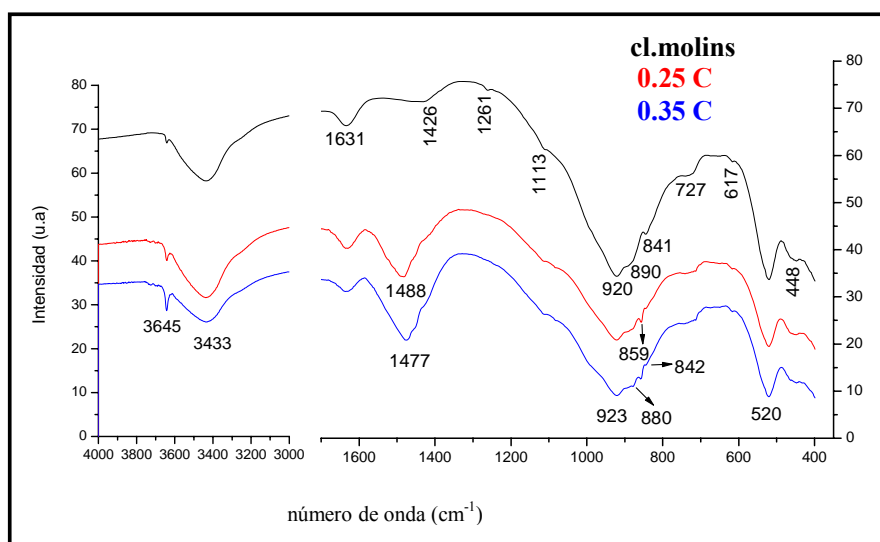


Figura 14. Espectro FTIR de los clínkeres de crudo industrial (molins) y de crudo industrial con carbón activo, obtenidos con rampa (1440°C).

El análisis por difracción de rayos X de los clínkeres (molins, 0.25 C y 0.35 C) (**Figura 15**), muestra la presencia de alita, belita, cal $[\text{CaO}]$, brownmillerita $[\text{C}_4\text{AF}]$, aluminato tricálcico $[\text{C}_3\text{A}]$, portlandita $[\text{P}]$ y únicamente SiO_2 sin reaccionar en el clínker molins.

Tabla 14. Análisis cuantitativo de fases de los clínkeres de crudo industrial (molins) y de crudo industrial (molins) con carbón activo, obtenidos con rampa (1440° C), a partir de DRX.

FASES IDENTIFICADAS	% CLINKER MOLINS	% CLINKER 0.25C	% CLINKER 0.35C	FICHAS JCPDS
<i>C₃S</i> / % <i>mono</i>	50,6(2)	61,4(1)	60,3(2)	13-0272
<i>B-C₂S</i> / %	18,8(3)	15,8(3)	17,6(4)	33-0302
<i>C₃A</i> / % <i>orto</i>	8,1(2)	3,7(1)	3,6(1)	32-0150
<i>C₄AF</i> / % <i>orto</i>	13,9(2)	12,0(2)	12,0(2)	30-0226
<i>CaO</i> / %	0,6(1)	----	----	37-1497
<i>Portlandita</i> / %	6,1(2)	7,0(2)	6,4(2)	87-0674
<i>SiO₂</i> / %	1,9(0)	----	----	75-1522
<i>Relación (C₃S/C₂S)</i>	2,7	3,9	3,4	----

Mediante microscopía óptica se ha observado que el clínker Molins, tomado como referencia, presenta una distribución de fases homogénea, aunque con clústeres de cal libre y gran cantidad de poros (**Figuras 16 y 17**).

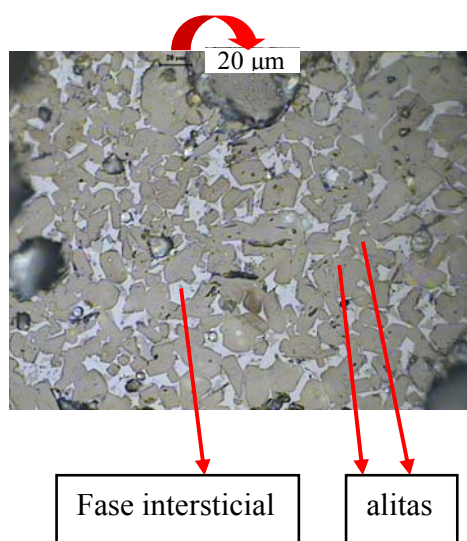


Fig.16. Microscopía óptica del clínker molins. Detalle de las fases homogéneamente distribuidas.

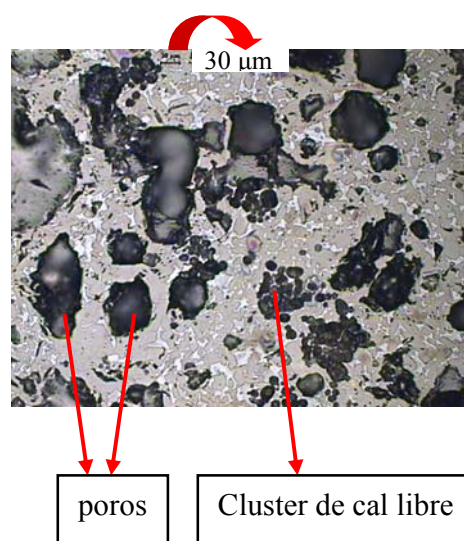


Fig.17. Microscopía óptica del clínker molins. Detalle de la zona muy porosa donde destaca la cal libre.

*** La longitud de la barra indicadora del tamaño (en micras) está ampliada a su derecha.**

El clinker 0.25C presenta también cal libre y cristales idiomorfos de alitas y el clinker 0.35C, presenta gran cantidad de poros, poca fase intersticial y mucha cal libre aunque menos que en el clinker Molins.

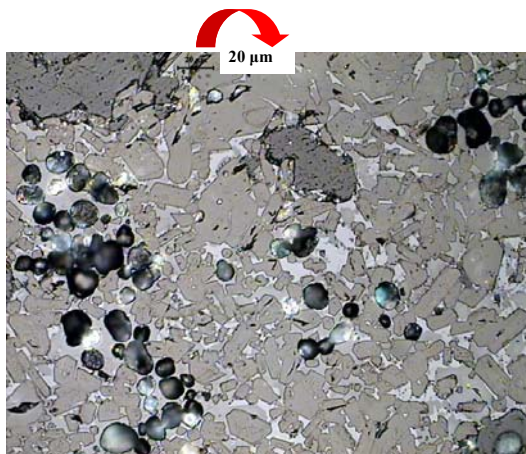


Fig.18. Microscopía óptica del clinker 0.25C. Detalle de los cristales idiomorfos de alita.

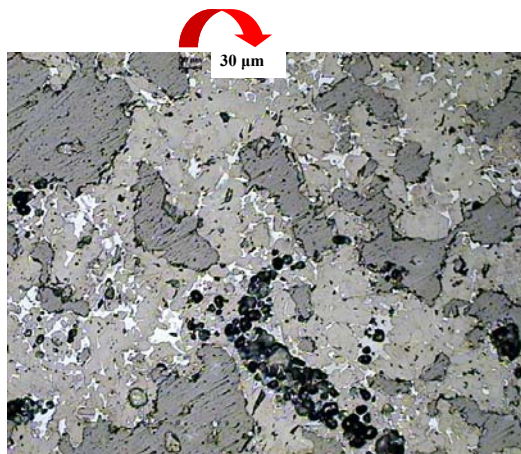


Fig.19. Microscopía óptica del clinker 0.25C. Detalle de los cristales.

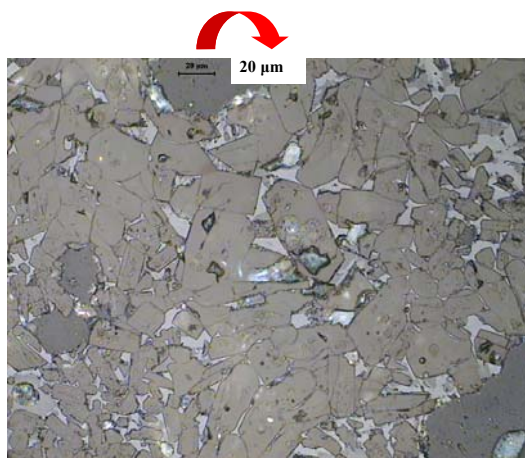


Fig.20. Microscopía óptica del clinker 0.35C. Detalle de los cristales de alita con poca fase intersticial.

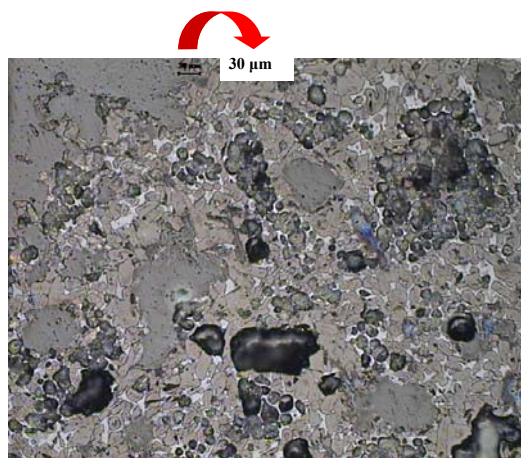


Fig.21. Microscopía óptica del clinker 0.35C. Detalle de la zona con muchos poros y cal libre.

Se ha realizado un estudio de la composición elemental de dichas fases por SEM/EDX. En las **Figuras 22 y 23** se muestra el área seleccionada sobre el que se realizó el análisis elemental de las alitas, belitas, ferritos y aluminatos del clinker Molins y en las **Figuras 24 y 25** de los clinkeres 0.25C y 0.35C. La **Tabla 15** muestra los resultados de los mismos expresados en forma de óxidos.

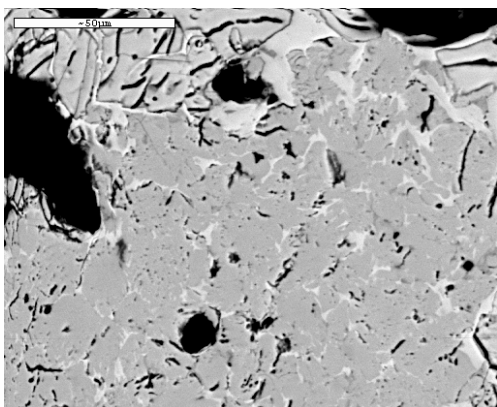


Fig. 22. Micrografía BSE del clinker Molins. Belitas.

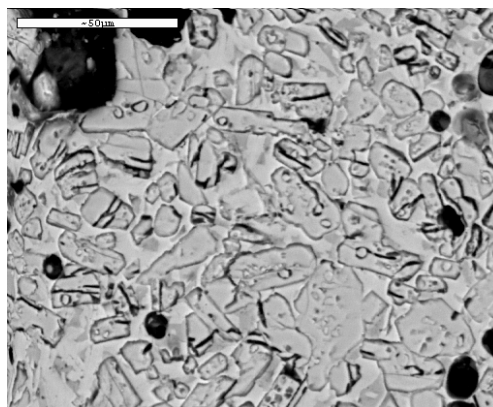


Fig. 23. Micrografía BSE del clinker Molins. Alitas.

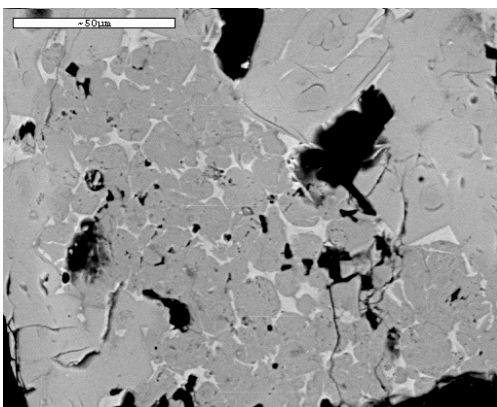


Fig. 24. Micrografía BSE del clinker 0.25C. Alitas y belitas.

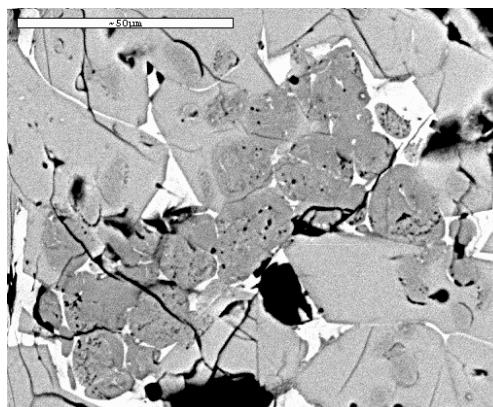


Fig. 25. Micrografía BSE del clinker 0.35C. Alitas y belitas.

Tabla 15. Comparación entre los clínkeres (molins, 0.25C y 0.35C).

ÓXIDOS	ALITAS			BELITAS			AL	FF	FF+AL	FF+AL
	MOL.	0.25C	0.35C	MOL.	0.25C	0.35C	MOL.	MOL.	0.25C	0.35C
Na_2O	0,12(7)	0,13(8)	0,16(9)	0,2(1)	0,34(8)	0,4(1)	0,3(1)	-----	-----	-----
MgO	1,05(9)	1,20(7)	1,0(1)	0,2(1)	0,3(3)	0,7(5)	0,3(8)	2,3(5)	2,0(2)	1,9(3)
Al_2O_3	0,5(3)	0,5(4)	1(1)	0,8(4)	1(1)	1,5(7)	29(3)	22(1)	22(2)	22(1)
SiO_2	27(1)	27,0(4)	26,1(8)	33,5(7)	33,2(8)	32,7(8)	6(2)	4,4(1)	5,9(8)	5(1)
SO_3	0,2(2)	0,10(8)	0,2(1)	0,3(2)	0,37(9)	0,4(1)	0,13(8)	0,07(5)	0,02(5)	0,07(7)
K_2O	0,37(8)	0,46(5)	0,48(8)	0,52(3)	0,9(1)	0,9(2)	0,70(7)	0,34(4)	0,41(7)	0,39(6)
CaO	70(1)	69,7(7)	69(1)	63,3(4)	62(1)	62(1)	57(1)	48,8(3)	49,4(8)	48,5(6)
Fe_2O_3	0,9(2)	0,9(4)	1,7(9)	1,2(5)	1,5(5)	1,7(6)	6(3)	22(1)	21(2)	23(2)

Nuevamente los resultados indican que el Mg es mas soluble en la alita, mientras que la belita solubiliza más el Na, K, S y Al. Ambas fases solubilizan bastante Fe.

Los aluminatos y ferritos solubilizan una gran cantidad de Si y Mg, y muy escasamente el S. No se puede analizar separadamente los ferritos o los aluminatos, ya que la resolución espacial del microscopio es insuficiente para el caso de los clínkeres con carbón activo.

En el clinker molins, donde la separación de las fases ferrítica y aluminica es más evidente y los cristales de C_3A tienen mayor tamaño, se pudieron analizar ambas fases y los resultados indican que tanto los ferritos como los aluminatos, contienen cantidades importantes de Si; el Mg es más soluble en los ferritos, mientras que Na y K lo son más en los aluminatos.

Al comparar el clinker Molins con el clinker con adición de carbón activo (clinker 0.25C y clinker 0.35C), se observa como en las fases alitas al aumentar la cantidad de carbón, aumenta la cantidad de Fe, K y Al y disminuye la de Ca y en las fases belitas aumenta la cantidad de Na, Mg, Al, K, S y Fe y disminuye el Ca y Si.

5.4. DISCUSIÓN

5.4.1. EL CARBÓN ACTIVO COMO SUSTITUTO DEL COQUE DE PETRÓLEO

La industria cementera española utiliza en la actualidad como combustible principal coque de petróleo.

La composición y potencia calorífica del coque de petróleo analizado es similar a la de los coques de petróleo estudiados por otros autores [34], en los que el contenido de azufre oscila entre 2,5 -7,5 %, el contenido de cenizas es menor del 6 % (casi todos alrededor del 1 %), la cantidad de nitrógeno oscila entre 1,2- 3,5 %, siendo la mayor parte de los valores inferiores al 2 % y la potencia calorífica de dichos coques es aproximadamente 8300 kcal/kg.

El carbón activo difiere sustancialmente del coque de petróleo, siendo los contenidos de C, H, N, y S inferiores y el contenido de cenizas muy superior (un orden de magnitud), así como también presenta una menor potencia calorífica (18 % inferior), siendo sin embargo suficiente para el uso previsto. El menor contenido en N y S es positivo en el proceso de clinkerización toda vez que se disminuye el contenido en NO_x y SO₂ en la atmósfera del horno.

Finalmente mencionar que el carbón activo presenta un 10,3 % de cenizas y que durante el tratamiento térmico para determinar su contenido se pierde el 26 % del S mientras que el 74 % permanece en la ceniza fundamentalmente en forma de anhídrita.

Por su parte el coque de petróleo analizado contiene sólo el 0,81 % de ceniza, un orden de magnitud inferior al del carbón activo y en el tratamiento térmico realizado para cuantificar la ceniza pierde más del 99 % del S.

Visto el alto contenido de cenizas del carbón activo, se estudió el efecto de las mismas sobre el clinker obtenido con dos procedimientos:

- a) utilizando las cenizas como materia prima de un crudo en sustitución de la arcilla y estudiando el clinker obtenido.
- b) añadiendo el carbón activo a un crudo industrial en proporción del 5 y 7 %, sometiendo el mismo a una rampa de calentamiento y comparando los clínkeres obtenidos con aquellos exentos de carbón activo.

5.4.2. CENIZAS DE CARBÓN ACTIVO DE ETAP COMO MATERIA PRIMA

Las cenizas de carbón activo sustituyen a la arcilla al preparar el crudo ceniza. La composición química de dicha ceniza, difiere de forma sustancial tanto en óxidos mayoritarios como en minoritarios de la arcilla. La ceniza de carbón activo contiene mucha mayor proporción de CaO , SO_3 , Na_2O y P_2O_5 y menor proporción de SiO_2 , K_2O y MgO que la arcilla a la que sustituye. Por otra parte el contenido de elementos minoritarios en la ceniza de carbón activo es muy superior al de la arcilla excepto en el B_2O_3 .

Dada la composición química de las materias primas el crudo elaborado requirió una proporción importante de arena cuarzosa (6,30 %), lo que podría empeorar su aptitud a la cocción, que sin embargo al ser evaluada con los modelos de predicción de Miller [35], parece no verse afectada. En la **Tabla 19** se muestran los valores de cal libre, experimentales y los calculados con las ecuaciones de los citados modelos, en los clínkeres obtenidos a 1400°C y 1500°C . Dichos valores son muy similares, lo que indica una buena aptitud a la cocción del crudo elaborado con ceniza de carbón activo aún conteniendo la mencionada proporción de arena cuarzosa.

Tabla 19. Valores de cal libre calculados y experimentales y nuevos valores de los módulos calculados a partir de la composición química de los clínkeres.

				CAL LIBRE %		CAL LIBRE %	
MÓDULOS CLÍNKERES				1400°C		1500°C	
	LSF	Ms	Mf	EXPER.	CALC. [35]	EXPER.	CALC. [35]
<i>Clinker ceniza</i>	99,00	2,61	1,45	2,08	2,01	0,77	0,99

De acuerdo con la bibliografía [5, 6, 36, 37] la presencia de elevadas proporciones de S en el crudo afecta de modo importante al proceso y a la composición de las fases, así como a la mineralogía y microestructura del clinker obtenido.

Así el SO_3 modifica la estabilidad termodinámica de los silicatos, ampliando el campo de estabilidad de la belita y reduciendo el de la alita. A temperaturas por encima de 1000°C el S^{6+} se incorpora preferentemente en la belita ocupando sitios tetraédricos en sustitución del silicio. Dada su diferente valencia se produce una doble sustitución 1 S^{6+} y 2 Al^{3+} en lugar de 3 Si^{4+} , lo que reduce la energía libre (por incremento de entropía en el sistema) hasta que se alcanza el límite de solubilidad (aproximadamente 2 % de SO_3) [38]. Esto implica que en presencia de sulfatos a temperaturas próximas a 1200°C la energía libre del par

CaO y belita es inferior a la del par belita-alita, y la alita no se puede formar. Serán entonces necesarias más altas temperaturas para que se reduzca la energía libre de la alita y se pueda formar [38].

Por otra parte de acuerdo con los estudios de Timashev et al. [39], el SO_3 reduce la viscosidad de la fase fundida del clínker y favorece los procesos regidos por mecanismos de difusión de iones, es decir, los procesos de disolución de CaO y belita en el mismo, así como el de cristalización de la alita [40], ya que la nucleación y el crecimiento de los cristales de alita tienen lugar en el fundido. Así pues la presencia de SO_3 en crudos desestabiliza termodinámicamente la alita pero favorece cinéticamente la formación de dicha fase, si bien el primero de los efectos prevalece hasta temperaturas elevadas.

Los estudios de Uda [41] y Wang [42] indican que al existir una cantidad suficiente de SO_3 en el clínker, el conjunto de CaO y C_2S aumenta, ya que es más estable que el C_3S y que si el contenido de SO_3 es alto la proporción de C_3A / C_4AF disminuye debido a que Al y Fe se incorporan dentro del C_2S más que en C_3S (sobre todo Al). Por otra parte si bien la presencia de elevadas proporciones de SO_3 en el crudo puede aumentar la cantidad de belita hasta en un 10-15 % a expensas de la alita su efecto está limitado por la presencia de álcalis, ya que estos forman sulfatos alcalinos y reducen la proporción de S^{6+} solubilizado en la belita. De acuerdo con Pliego-Cuervo y Glasser [43] al aumentar los álcalis disminuye la solubilidad de S^{6+} en la belita.

A su vez, otros elementos minoritarios como Mg, Na y K se incorporan a los silicatos en posiciones octaédricas, en sustitución del Ca y aumentan el contenido de alita a expensas de la belita [38].

La composición mineralógica del clínker obtenido a 1450° C a partir del crudo con cenizas de carbón activo, difiere si se determina a través de DRX cuantitativo o aplicando las fórmulas de Bogue. Si bien por ambas técnicas el clínker obtenido es muy rico en silicatos, mayoritariamente en alita, en los resultados obtenidos por DRX la proporción de ambos silicatos es superior lo que se podría justificar por la inclusión de otros elementos en su estructura, por la presencia de fases en proporción no detectable o por la presencia de fases amorfas; además a través de DRX el contenido en C_3A es un 60 % inferior al calculado por Bogue y el de ferritos es un 20 % superior.

Herfort y colaboradores [38] indicaron que el contenido real de la alita y belita se rige por la relación entre los sitios octaédricos y tetraédricos ocupados (3:1 y 2:1 respectivamente) más que por la proporción de Ca y Si (según Bogue).

Además, la alita en los clínkeres industriales puede tener sustituyentes como son Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , K^+ , Na^+ , P^{+5} y S^{+6} en una proporción de (3-4 %) y la belita en una proporción de 4-6 % [44].

Los análisis elementales (SEM/EDX) de las fases alita y belita en el clínker confirman la presencia de distintos elementos minoritarios en las mismas. Así las alitas solubilizan Mg en mayor proporción que las belitas y el Fe, Al, K, Na y S en menor proporción.

Distintos autores [29, 45, 46 y 47] han estudiado el reparto de los elementos minoritarios en las fases del clínker y en la bibliografía se encuentran distintas fórmulas que predicen la solubilidad de distintos elementos en dichas fases. En la **Tabla 20** se muestran los contenidos de S, Mg, Fe y Al en alitas y de S y Al/Fe en belitas calculados aplicando diferentes modelos de reparto de elementos en las fases del clínker a partir de su contenido total de elemento en el clínker, hallados en bibliografía, en comparación con los resultados obtenidos por SEM/EDX; es destacable la gran similitud entre los resultados experimentales y los deducidos a través de los diferentes modelos.

Tabla 20. Solubilidad de elementos minoritarios en las fases del clínker

SOLUBILIDAD DEL ELEMENTO	FASE	CALCUL.	EXPERIM.	BIBL.
$\% SO_3 = 0,72 * SO_3 (\text{clink. corr.sulfatos solub.}) + 0,15$	alita	0,62	0,6(3)	45
$\% SO_3 = 1,23 * SO_3 (\text{total clink.}) + 0,24$	belita	2,11	2,2(2)	45
$\% MgO = 0,67 * MgO (\text{clink.})$	alita	0,70	0,7(1)	31
$\% MgO$	belita	≈ 0	0,3(1)	45
$\% Fe_2O_3 = 0,33 * Fe_2O_3 (\text{clink.})$	alita	1,08	1,0(4)	31, 46
$\% Al_2O_3 = 0,09 * Al_2O_3 (\text{clink.})$	alita	0,43	0,9(4)	46
$\% (Al_2O_3 / Fe_2O_3) = 1,20 * Al_2O_3 / Fe_2O_3 (\text{clink.}) + 0,03$	belita	1,78	1,31	45
$(Al_2O_3 / Fe_2O_3) \text{ belita} / (Al_2O_3 / Fe_2O_3) \text{ clínker}$	belita	0,8	0,9	49
$\% \text{ Contenido total de sustituyentes (Ia)}$ $I_a = 0,7 * M_c + 2,1; M_c = MgO (\text{clink.})$	alita	2,83	3,20	47
$\% \text{ Contenido total de sustituyentes (Ib)}$ $I_b = [1,23 * SO_3 (\text{total clink.}) + 0,24] + MgO (\text{clink.})$	belita	3,15	2,5	47

Según Hall [45] el contenido de S en la belita se calcula mediante dos ecuaciones:

$$\% SO_3 = 3,36 * SO_3 (\text{clink. corr.sulfatos solub.}) + 0,55 \quad [1]$$

$$\% SO_3 = 1,23 * SO_3 (\text{total clink.}) + 0,24 \quad [2]$$

El SO_3 utilizado en la ecuación [1] es el del clinker menos el SO_3 correspondiente a los sulfatos solubles, mientras que en la segunda ecuación se utiliza el SO_3 total del clinker. Aplicando la segunda de las ecuaciones obtenemos un % SO_3 en la belita de 2,11 y experimentalmente a través de EDX se determinó 2,2, siendo ambos valores muy similares.

Según Gartner y Tang [48] el porcentaje de SO_3 en las alitas puede llegar hasta 0,9 % en clínkeres con poco MgO y alcalinos, aunque normalmente es bajo. En este caso el contenido en MgO en la alita es relativamente alto y el del S relativamente bajo y su valor experimental se ajusta bien al calculado según los modelos de reparto (Tabla 20).

Hall [45] no encuentra una relación satisfactoria entre el contenido de Al o el de Fe del clinker y el de estos elementos en la belita; sin embargo encuentra una buena correlación estadística entre la relación Al/Fe del clinker y Al/Fe en la belita ($\% (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{belita}} = 1,20 * \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{clinker}) + 0,03$). Aplicando esta ecuación en el clinker de ceniza a 1450°C obtenemos un % $(\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3)$ en belita de 1,78 y experimentalmente mediante EDX se determinó 1,31, valor un poco inferior.

A su vez, Fukuda et al. [49] encuentra que existe una correlación estadística entre la proporción Al/ Fe en la belita y en el clinker, siendo $(\text{Al/Fe})_{\text{belita}} / (\text{Al/Fe})_{\text{clinker}} \approx 0.8$. En el caso del clinker de ceniza es 0.9, $(\text{Al/Fe})_{\text{belita}} = 1,31$ y $\text{Al/Fe}_{\text{clinker}} = 1,45$; por tanto $(\text{Al/Fe})_{\text{belita}} / (\text{Al/Fe})_{\text{clinker}} \approx 0.9$, existiendo buena correlación entre los datos teóricos y los experimentales.

Por otra parte el % MgO determina el polimorfo de la alita en el clinker. Maki y Goto [40] establecieron que el contenido de MgO en la fase alita del clinker es importante, ya que la cantidad mínima de MgO necesaria para la estabilización de alita (M3) a temperatura ambiente se estima en un rango de 0,6-0,8 %. Además debe tenerse en cuenta que el polimorfo estabilizado depende de la cantidad de Fe_2O_3 y Al_2O_3 presentes en el medio.

En la Figura 26 se muestran las características de los patrones difractométricos de los clínkeres que contienen los polimorfos de las alitas (T1, M3, M3+M1 y M1) estudiados por Maki [50], junto con los del clinker ceniza y en la Figura 27 los contenidos en SO_3 y MgO de dicho clinker (1,04 % MgO y 1,52 % SO_3). Ambos resultados confirman la presencia de alita monoclinica en el clinker de ceniza de carbón activo.

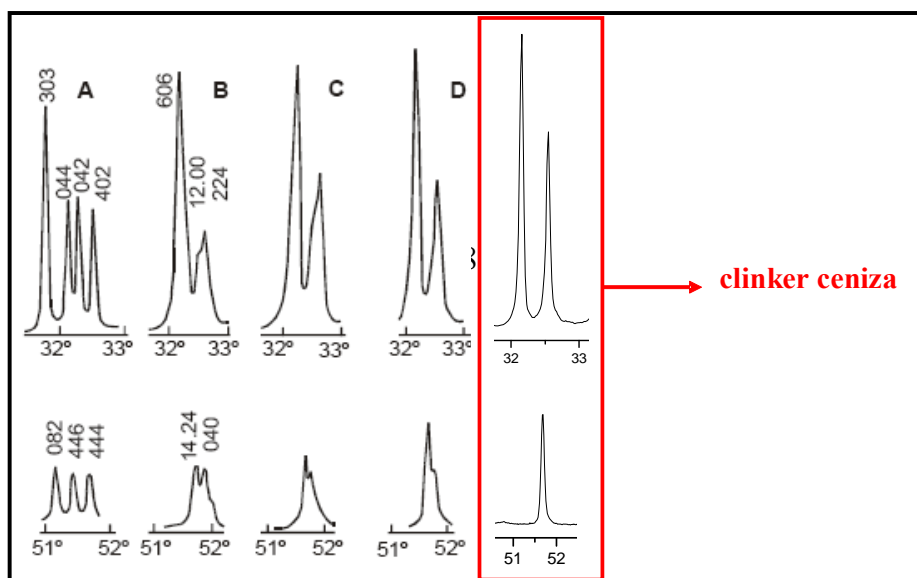
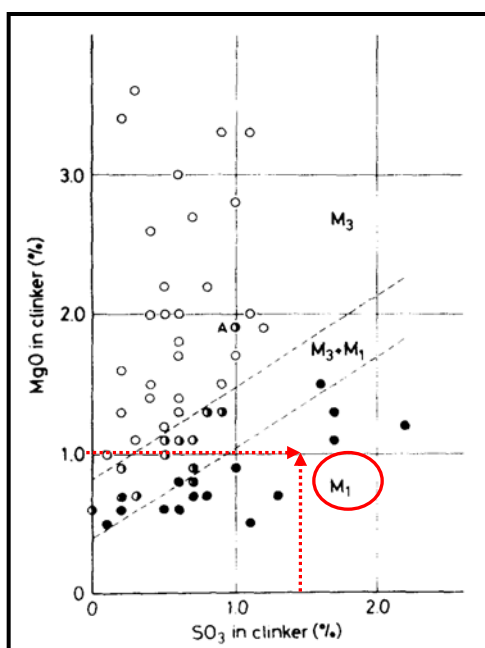


Figura 26. Esquema de los patrones difractométricos de las alitas.
 A: T1; B: M3; C: M3+M1; D: M1.



---- clinker ceniza

Figura 27. Relación entre los polimorfos de la alita y la cantidad en (% peso) de MgO y de SO₃ en el clinker.

Por tanto se concluye que el clinker de ceniza a 1450° C, tanto por DRX como por su composición química, posee alita monoclinica de tipo M1.

Por otra parte, la incorporación de elementos extraños afecta al crecimiento de la alita y a la textura de sus cristales [51].

De acuerdo con Maki [52] el MgO reduce la viscosidad de fase líquida y acelera la formación del C_3S , mientras que la presencia de SO_3 influye en el crecimiento de los cristales de alita dando lugar a cristales muy grandes.

En la **Tabla 21** se muestra el tamaño de los cristales de alita en relación al % de SO_3 y MgO del clinker [40].

Tabla 21. Tamaño de los cristales de la alita del clinker [40].

FASE	COMPOSICIÓN CLÍNKER	RELACIÓN DE ÓXIDOS (MgO/SO ₃)	TAMAÑO DE LOS CRISTALES
alita	% $SO_3 = 0,6$ y % $MgO < 0,8$	<i>pequeña</i>	<i>Grandes e irregulares</i>
	% $MgO = (0,8-1,2)$		
	% $MgO > 1,2$	<i>grande</i>	<i>pequeños</i>

Una relación MgO/SO₃ alta favorece la nucleación en lugar del crecimiento y conduce a la formación de muchos y pequeños cristales de alita. En cambio, una relación MgO/SO₃ pequeña favorece un rápido e inestable crecimiento, lo que produce la formación de cristales de alita, grandes e irregulares. En el clinker ceniza la relación de MgO/SO₃ = 0,684, por tanto pequeña, es decir los cristales de la alita deberían ser grandes, tal y como se ha observado que se forman en el clinker de ceniza.

Strunge [53] concluyó que al aumentar el contenido de SO₃ del clinker de 0 a 2,6 % se forma menos cantidad de alita pero más grandes, el tamaño del cristal de la alita estaría entre 50 µm y 150 µm, puesto que se produce una disminución en la cantidad de alita formada, aumenta la cantidad de belita así como el tamaño de los cristales de las fases aluminato y ferrito se reducen significativamente.

Campbell [54] indicó que se puede relacionar el tamaño de la alita con el contenido de SO₃ de acuerdo a la ecuación [3]:

$$D = 45 * SO_3 + 20 \quad [3]$$

siendo D el diámetro medio de la alita, y SO_3 el contenido de SO_3 total que debe oscilar entre 0,09-1,1 %. El clinker de ceniza tiene un contenido de SO_3 de 1,52 % por tanto, de acuerdo a esta ecuación [3], las alitas han de tener un tamaño de aproximadamente 116 μm y en conformidad con lo observado por microscopía óptica, el tamaño de las alitas está entre (100-140 μm).

Finalmente mencionar que durante el proceso de clinkerización en el laboratorio se ha observado la volatilización de algunos elementos aportados por la ceniza de carbón activo. Al clinkerizar el crudo, 30 minutos a 1450° C, se perdió un 34 % de S y el clinker finalmente solo contenía un 1,52 %. Por otra parte, se produce una disminución de los óxidos minoritarios, como es el caso de la pérdida del BaO, que disminuye 22,3 %, llegando a tener un valor en el clinker ceniza de 340,5 ppm, el TiO_2 disminuye un 6,6 % y el % P_2O_5 disminuye un 15,0 %, obteniéndose en el clinker ceniza valores de 1900 ppm para el TiO_2 y 1661 ppm para el P_2O_5 .

En lo que se refiere a los clínkeres obtenidos del crudo industrial conteniendo un 5 y un 7 % de carbón activo (clinker 0.25C y clinker 0.35C) se observa que la cal libre de ambos clínkeres es menor con respecto a la cal libre del clinker elaborado sin carbón activo (7,8 %), como cabía esperar al añadir carbón aporta óxidos ácidos y disminuye la cal libre del clinker.

De acuerdo a los resultados por FTIR y DRX, los 3 clínkeres presentan las mismas fases cristalinas. Mediante microscopía óptica se observa que los 3 clínkeres presentan gran cantidad de poros y de cal libre, la distribución de fases es más homogénea en el clinker sin adición de carbón (clinker molins) y mediante microscopía electrónica SEM/EDX obtenemos que al aumentar la cantidad de carbón en las alitas hay mayor cantidad de Fe, K y Al y que se produce una disminución en el Ca, en las belitas aumenta el Na, Mg, Al, K, S y Fe pero disminuyen el Ca y Si.

Por último comentar que al adicionar un 5 y 7 % de carbón activo al crudo, como éste carbón sólo tiene un 10% de ceniza equivale a un 0,7-0,5 % de residuo incorporado al clinker y es por esto que prácticamente no hay diferencias en cuanto a la microestructura del clinker tomado como referencia (clinker Molins).

5.5. CONCLUSIONES

1° El carbón activo difiere sustancialmente del coque de petróleo, siendo los contenidos de C, H, N, y S inferiores y el contenido de cenizas muy superior (un orden de magnitud), así como también presenta una menor potencia calorífica (18 % inferior), siendo sin embargo suficiente para el uso previsto. El menor contenido en N y S es positivo en el proceso de clinkerización toda vez que se disminuye el contenido en NO_x y SO₂ en la atmósfera del horno.

2° Las cenizas de carbón activo están mayoritariamente compuestas por óxidos de Ca, Si, Al, S y Fe y sus fases cristalinas mayoritarias son anhidrita (22 %) y cuarzo (17 %) y un 60 % de su masa es amorfa.

3° La combustión de carbón activo produce 10 veces mas ceniza que la de coque de petróleo y en dicho proceso se fija el 74 % de S original mientras que en el coque de petróleo se pierde el 99 %.

4° Las cenizas de carbón activo presentan una buena reactividad con la cal, si bien al ser estudiadas como materia prima, dado su contenido en S modifican la composición y microestructura de las fases del clinker y dan lugar a un crecimiento muy grande de los cristales de alita en el clinker.

5° Al comparar el crudo de Molins con el crudo de Molins con carbón, se observa que al añadir carbón, disminuye la cal libre.

6° El análisis cuantitativo de las fases de los clinker con adición de carbón muestra que presentan mayor cantidad de alita, sin embargo las fases aluminato y ferrito son superiores en el clinker molins y contiene el doble de C₃A cristalino que el que poseen los clinker con carbón activo.

7° Los clínteres con adición de carbón presentan una microestructura en donde el Mg es más soluble en la alita, mientras la belita solubiliza más el Na, Al, K, Fe y S. Los aluminatos y ferritos solubilizan una gran cantidad de Si y Mg, y muy escasamente el S.

5.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] www.agbar.es
- [2] Kaminskas R., Kubiliutė R., (2010) “The Effect of Coal Ash on Synthesis and Properties of Tricalcium Silicate”, *Materials Science*, 16, pp. 236-241.
- [3] Trezza M., Scian A., (2009) “Estructura y propiedades de clinkers de cemento Portland obtenidos con combustibles residuales”. *Revista de la construcción*, 8, pp. 4-12.
- [4] Trezza M.A., Scian A.N., (2005) “Waste Fuels: Their effect on Portland cement clinker”, *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 438-444.
- [5] Trezza M.A., Scian A.N., (2000) “Burning wastes as an industrial resource: Their effect on Portland cement clinker”, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 137-144.
- [6] Giugliano M., Cernuschi S., Ghezzi U. and Grosso M., (1999) “Experimental evaluation of waste tires utilization in cement kilns”, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49, pp. 1405-1414.
- [7] Pipilikaki P., Katsioti M., Papageorgiou D., Fragoulis D., Chaniotakis E., (2005) “Use of tire derived fuel in clinker burning”, *Cement and Concrete Composites*, 27, pp. 843-847.
- [8] Puertas F., Blanco-Varela M.T., (2004) “Use of alternative fuels in cement manufacture. Effect on clinker and cement characteristics and properties”, *Materiales de construcción*, 54, pp. 51-64.
- [9] Twomey C., Brikshaw C., and Breen S., (2004) “The identification of sulfur containing phases present in cement clinker manufactured using a high sulfur petroleum coke fuel” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, pp. 486– 490.
- [10] Bhatti J.I., Gajda J., and Miller F. M., (2001) “Use of high carbon fly ash in cement manufacture”, *Cement Americas*, pp. 32-34.
- [11] Bhatti J.I., Gajda J., and Miller F. M., (2002) “Converting Illinois coal prep wastes into supplementary Portland cement” Final Technical Report, Illinois Clean Coal Institute, Carterville, Illinois USA, ICCI Project Number:01-1/3.D-2, 16 pp.
- [12] Bhatti J.I., Gajda J., and Miller F. M., (2003) “Conversion of Coal Prep-Wastes into Portland Cements”, International ash utilization symposium, center for applied energy research, University of Kentucky, 39.
- [13] ISO 1928. Combustibles minerales sólidos - Determinación del valor calorífico bruto por el método de la bomba calorimétrica y cálculo del valor calorífico neto.
- [14] UNE 32004:1984. Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas.
- [15] UNE-EN 196-2:2006. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos.
- [16] UNE 80243:2002. Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; Método del etilenglicol.

- [17] Kister J., Dou H., (1986) "Global characterization of the chemical constituents of coal by X scanner, UV fluorescence spectroscopy and FTIR spectroscopy", *Fuel Processing Technology*, 12, pp. 19-29.
- [18] Gadsden J.A., (1975) "Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds", Ed. Butterworth, Londres.
- [19] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D., Scardi P., (1999) "Rietveld refinements guidelines", *Journal of Applied Crystallography*, 32, pp. 36-50.
- [20] De la Torre M.A.G. (2003) "Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld", Tesis Doctoral.
- [21] Kolovos K., Tsivilis S., Kakali G., (2002) "The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: Part II: Cations", *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 463-469.
- [22] Campbell D.H., (1986) "Microscopic examination and interpretation of Portland cement and clinker", Portland cement Association.
- [23] Emanuelson A., Landa-Cánovas A.R. and Hansen S., (2003) "A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units: Part II. Characteristics of the calcium silicates", *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1623-1630.
- [24] Aldieb M.A. and Ibrahim H.G., member, IAENG (2010) "Variation of feed chemical composition and its effect on clinker formation- simulation process", *Proceedings of the world congress on engineering and computer science*, San Francisco, USA, II.
- [25] Maki I., Fukuda K., Yoshida H., Kumaki J., (1992) "Effect of MgO and SO_3 on the impurity concentration in alite in Portland cement clinker", *Journal of the American Ceramic Society*, 75, pp. 3163-3165.
- [26] Morsli k., de la Torre A.G., Zahir M. and Aranda. M.A.G., (2007) "Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers", *Cement and Concrete Research*, 37, pp. 639-646.
- [27] Ghose A. and Barnes P., (1980) *World Cement Technology*, 11, pp. 441-443.
- [28] Ghose A. and Barnes P., (1979) "Electron microprobe analysis of portland cement clinkers", *Cement and Concrete Research*, 9, pp. 747-755.
- [29] Kristmann M., (1978) "Portland cement clinker mineralogical and chemical investigations: Part II electron microprobe analysis", *Cement and Concrete Research*, 8, pp. 93-102.
- [30] Taylor H.F.W., (1998) "Cement Chemistry", Tomas Telford Services, London, UK, 2nd edition.
- [31] Taylor H.F.W., (1999) "Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers", *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1173-1179.
- [32] Kurdowski W., (2002) "Role of delayed release of sulphates from clinker in DEF", *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 401-407.

- [33] Gobbo L., Sant'Agostino L., Garcez L., (2004) " C_3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content", *Cement and Concrete Research*, 34, pp. 657-664.
- [34] Commandré J.-M., Salvador S., (2005) "Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behaviour during combustion", *Fuel Processing Technology*, 86, pp. 795-808.
- [35] Miller F.M., (1981) "La microscopie dans l'évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation", *Ciments, Betons, Plâtres, Chaux* 731, 4, pp. 212-218.
- [36] Kakali G., Kasselouri V. and Parissakis G., (1990) "Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 20, pp. 131-138.
- [37] Gutt W. and Smith M.A., (1971) *Cem. Tech.*, 2, pp. 143-157.
- [38] Herfort D., Moir G.K., Johansen V., Sorrentino F. and Bolio Arceo H., (2010) "The Chemistry of Portland Cement clinker", *Advances in Cement Research*, 22, pp. 187-194.
- [39] Timashev V.V., (1980) "The kinetics of clinker formation. The structure and composition of clinker and its phases", *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, France, 1, pp. I-3/1 - I-3/20.
- [40] Maki I. and Goto K., (1982) "Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker", *Cement and concrete research*, 12, pp. 301-308.
- [41] Uda S., Asakura E. and Nagashima M., (1998) "Influence of SO_3 on the Phase Relationship in the System $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, 81, pp. 725-729.
- [42] Wang Y., Deng J. and Su M., (1986) "An Investigation into Cement $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ System", *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, 2, pp. 300-305.
- [43] Pliego-Cuervo Y.B. and Glasser F.P. (1979) "The role of sulfates in cement clinkering reactions: phase formation in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-K_2SO_4$ ", *Cement and Concrete Research*, 9, pp. 573-581.
- [44] Taylor H. F. W., (2003) "Cement Chemistry", Thomas Telford, New York, USA.
- [45] Hall C. and Scrivener K.L., (1998) "Oilwell Cement Clinkers: X-ray Microanalysis and Phase Composition", *Advanced Cement Based Materials*, 7, pp. 28-38.
- [46] Bezerra U.T., Martinelli A. E., Melo D. M. A., Melo M. A. F., Lima F. M., (2011) "A correlation between Bogue's equations and Taylor's procedure for the evaluation of crystalline phases in special class Portland oilwell cement clinker", *Cerâmica*, 57, pp. 122-128.
- [47] Boikova, A.I., (1986) "Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the composition, structure and properties of clinker phases", *8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Rio de Janeiro, 1, pp. 19-33.

- [48] Gartner E.M., Tang F.J., (1987) "Formation and properties of high sulfate Portland cement clinkers", *Cemento* 84, pp. 141–164.
- [49] Fukuda K., Maki I., Ito S., Yoshida H. and Kato C., (1994) "Effect of Al/Fe ratio in belite on the microtexture induced by the remelting reaction", *Journal of the American Ceramic Society*, 77, pp. 3027–3029.
- [50] Maki I., Kato K., (1982) "Phase identification of alite in portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, 12, pp. 93-100.
- [51] Kolovos K., Tsivilis S., Kakali G., (2005) "SEM examination of clinkers containing foreign elements", *Cement and Concrete Composites*, 27, pp. 163-170.
- [52] Maki I. (1986) "Relationship of processing parameters to clinker properties; influence of minor componentes" *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, Río de Janeiro, 1, pp. 34-47.
- [53] Strunge J., Knöfel D. and Dreizler I., (1985) "Influence of alkalis and sulfur on the properties of cement, Part 1: effect of the clinker SO₃ content on the cement properties", *Zement-Kalk-Gips*, 3, pp. 150–158.
- [54] Campbell D. H., (1999) "Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker" (Second edition), Portland Cement Association.

Capítulo 6

LODOS DE EDAR DE VIC

6. LODOS DE EDAR DE VIC

6.1. INTRODUCCIÓN

El volumen de lodos de depuradoras de aguas residuales es muy grande ya que contienen ≈ 95 % de agua. Este volumen se puede reducir al aplicar métodos mecánicos como la deshidratación, llegando a reducir su contenido de humedad hasta valores del 70-80 %. Si los lodos se secan térmicamente, son estables biológicamente, por lo que no desprenden olor, su contenido en agua es mínimo y se pueden utilizar en agricultura, incineración ..., etc. El problema está en que las *tecnologías de secado* únicamente se consideran viables en depuradoras grandes, ya que implican altos costes y consumen mucha energía, por lo tanto existen dos posibilidades de utilización de los lodos: a) húmedos y b) secos.

Utilización de los lodos húmedos (sin secar):

Zabaniotou [1] utiliza *lodos húmedos*, con una humedad de 65-70 %, como combustible alternativo en las plantas de cemento. Esta tecnología mezcla lodos de depuradora con coque de petróleo y lo utiliza como combustible en el horno de clinker. Las ventajas de esta sustitución son: al sustituir el 7,5 % del coque de petróleo seco por lodos húmedos en un horno que consume 6,3 t/h de coque se ahorra 8 € / h. El ahorro estimado al sustituir hasta el 7,5 % de coque de petróleo por lodos es de $\approx 1€ / h$ por cada 1 % de sustitución. Al utilizar lodos como combustibles se reducen las emisiones de CO₂, se ahorran combustibles convencionales y se evitan problemas medioambientales, ya que tales residuos son considerados energía renovable. De acuerdo con el autor, al clinkerizar las muestras los metales presentes en el lodo quedan atrapados en la fase fundida del clinker.

Valls [2] estudió la posibilidad de utilizar *lodos húmedos* (más activos que los lodos secos), como adición al cemento pòrtland en bases de carreteras y concluye que la adición de pequeñas cantidades de lodos en hormigones con cemento pòrtland permite diluir el residuo y estabilizar los metales, de manera que queden englobados en la matriz cementante producida por la hidratación del cemento pòrtland. Otro factor positivo para la retención de los iones de los metales pesados es el alto pH (12-13) que se obtiene en el proceso de hidratación del cemento, que facilita la insolubilización por precipitación de los hidróxidos de estos metales y la adsorción en la superficie de los hidratos formados.

En cuanto a la segunda posibilidad, someter los lodos a un proceso de secado, debe tenerse en cuenta que estos *lodos secos de depuradora de aguas residuales* son residuos en los que se concentra la mayor parte de los contaminantes de las aguas [3], y que el proceso de secado es caro y complejo. Por ello se deben buscar aplicaciones que los revaloricen [3] así como nuevas tecnologías que abaraten el proceso. En este sentido Aguas de Barcelona ha utilizado un nuevo sistema de secado térmico (RINA-JET) en el

que los lodos son introducidos en una corriente de aire caliente en una especie de “bucle”, este es un sistema piloto que se ha probado para el secado de lodos de EDAR.

Los *Turbo-secadores RINA-JET* emplean aire o gas inerte caliente a baja presión para crear un efecto de disgregación y circulación que produce una intensa acción de secado con un mínimo calentamiento del sólido.

Los *lodos secos* de depuradora pueden así ser revalorizados y reciclados e incorporados al cemento pórtland como materia prima o como adición en morteros y hormigones. La mayor parte de los trabajos sobre reciclado de lodos EDAR en cemento se refieren a cenizas de lodo, cuyo efecto puzolánico ha sido ampliamente estudiado [4-8].

Uno de los principales problemas de la utilización de lodos secos como materia prima en el crudo de cemento, es la incorporación de los elementos minoritarios a las diferentes fases del clinker, tal y como queda recogido en la bibliografía [9,10]. Así Kwon y colaboradores [11] utilizan lodos de depuradora con altos contenidos de P_2O_5 y cloruros, como materia prima para la producción de cemento y concluyen que al adicionar P_2O_5 al crudo aumenta la cantidad de CaO libre y disminuye la cantidad de alita, ferritos y aluminatos. La adición de cloruros afecta de forma opuesta a la de P_2O_5 .

Caponero [12] estudia en el laboratorio el proceso de producción de clinker de cemento mediante la adición de lodos entre 0,5 y 7 %. El lodo utilizado contenía básicamente fosfatos, hierro y zinc, además de elementos minoritarios como Na, K, S, Pb, Cr y Cu. Con la adición de hasta el 5 % de lodo no se observó la formación de diferentes fases y adicionando hasta un 7 % de lodos secos no se encontraron diferencias en el proceso de clinkerización. El principal elemento de los lodos, el zinc, se incorpora en el clinker en un 75 %.

Por otra parte también surgen problemas con la utilización de lodos a morteros y hormigones ya que se produce una modificación de las propiedades reológicas y mecánicas. Valls y Vázquez [13-15], Matamala [16] y Yagüe [17] concluyeron que no se puede añadir más de un 10 % de lodos secos, ya que disminuyen las resistencias mecánicas y aumentan los tiempos de fraguado. No se produce impacto ambiental ya que se cumple la normativa NEN-7345 sobre lixiviados [18].

En este trabajo se pretenden estudiar el lodo de la EDAR de Vic que ha sido sometido a un nuevo proceso de secado térmico (sistema RINA-JET) y determinar si es tecnológicamente válido al ser incorporarlo como materia prima en el cemento.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE EDAR DE VIC

El análisis elemental de los elementos mayoritarios del lodo de Vic se realizó por fluorescencia de rayos X, la concentración de los elementos minoritarios se determinó en un espectrofotómetro de plasma ICP-AES y el C total, H, N y S se determinó con un

horno Leco 930. Se determinó también la pérdida por calcinación a 1000° C en una mufla de laboratorio.

Se ha analizado la composición de la materia orgánica del lodo de Vic mediante una saponificación y extracción de ácidos grasos de la muestra e inyección directa en un cromatógrafo de gases siguiendo un protocolo estandarizado para el análisis de los componentes de las paredes celulares de bacterias (MIDI) [19].

La caracterización mineralógica del lodo se realizó a través de FTIR y DRX, y el comportamiento térmico se estudió por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), siendo la velocidad de calentamiento 4° C/min, la máxima temperatura 1050° C y las atmósferas de N₂ y de aire.

La medida de la superficie específica se efectuó por isothermas de absorción-desorción de N₂ por el método BET. El estudio morfológico-textural se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

Para determinar el impacto ambiental que generan estos lodos se ha utilizado el método de lixiviación enmarcado en la normativa europea prEN 12457-2 [20], correspondiente al test de lixiviación de residuos granulares y lodos, para materiales de tamaño inferior a 4 mm, utilizando agua destilada, agitando durante 24 horas y con una relación líquido/sólido de 10:1 (l/kg).

6.2.2. LODO VIC COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

Para valorar el uso del lodo como materia prima en la elaboración de crudos de cemento Pórtland se hizo un estudio comparativo de la aptitud a la cocción de dos crudos de cemento, uno de ellos (crudo de referencia), elaborado con materias primas industriales (caliza, arcilla, arena) y el segundo (crudo Vic) elaborado con las mismas materias primas pero utilizando el lodo en sustitución de la arcilla y la caliza. El Fe₂O₃ usado fue un reactivo químico de laboratorio. Ambos crudos se diseñaron con los mismos módulos silíceos (M_S= 2,30) y de fundentes (M_F= 1,50) e igual grado de saturación de cal (LSF= 0,98).

La caliza utilizada en la elaboración de los crudos se molió a tamaño inferior a 125 µm; la arena y la arcilla a tamaño inferior a 45 µm y la muestra de lodo se molió a tamaño inferior a 63 µm.

Una vez dosificadas, mezcladas y homogeneizadas las materias primas, se hicieron pastillas cilíndricas que se clinkerizaron según la metodología del *apartado 3.3.3*.

Los clínkeres así obtenidos se molieron a tamaño inferior a 63 µm y se determinó el contenido de cal libre de acuerdo a la norma UNE 80243:2002 [21], a continuación se caracterizaron mineralógicamente por FTIR y por difracción de rayos X (DRX). El análisis cuantitativo de las fases cristalinas de los clínkeres obtenidos a 1450° C se

realizó aplicando el método Rietveld y porciones de los dos clínkeres se embutieron en resina, se cortaron, se pulieron y se estudiaron por microscopía óptica de luz reflejada. El estudio morfológico-textural se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX), en cada muestra fueron analizados 8 cristales de alita, 8 de belita y 8 de aluminatos + ferritos.

6.3. RESULTADOS

6.3.1. CARACTERIZACIÓN

6.3.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En la **Tabla 1** se muestran los análisis químicos obtenidos a partir del elemental realizado por FRX para los elementos mayoritarios y por ICP-OES para los minoritarios. En la **Tabla 2** se presenta el contenido en C total, hidrógeno, nitrógeno y azufre de la muestra determinado por horno Leco 930.

Tabla 1. Análisis químico del lodo Vic expresado en óxidos.

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	PC*
<i>Vic</i>	3,72	2,56	7,58	0,05	0,60	7,62	3,90	0,22	0,53	0,23	6,43	0,17	66,45
	±0,08	±0,03	±0,11	±0,00	±0,02	±0,02	±0,03	±0,02	±0,01	±0,00	±0,03	±0,01	±0,69

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

(ppm)	BaO	CdO	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	PbO	ZnO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃
<i>Vic</i>	357,28	6,85	12,26	1856,20	400,58	165,43	43,09	1269,66	8,24	106,26	7,66	41,06	9,82

Tabla 2. Análisis del C, H, N y S del lodo de Vic.

(%)	C total	N	H	S
<i>Lodo Vic</i>	33,21	4,79	5,57	1,42

La pérdida por calcinación a 1000° C durante 1 hora del lodo es de 66,45 % y los cinco óxidos mayoritarios son los de calcio, hierro, fósforo, silicio y aluminio. En la **Tabla 2**, se muestran los datos de la materia orgánica en la que aparece gran cantidad de carbono.

6.3.1.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA

Se ha analizado la composición de la materia orgánica del lodo Vic mediante saponificación y extracción de ácidos grasos esterificados como ésteres metílicos y a continuación se analizaron mediante espectrometría de masas (**Figura 1**).

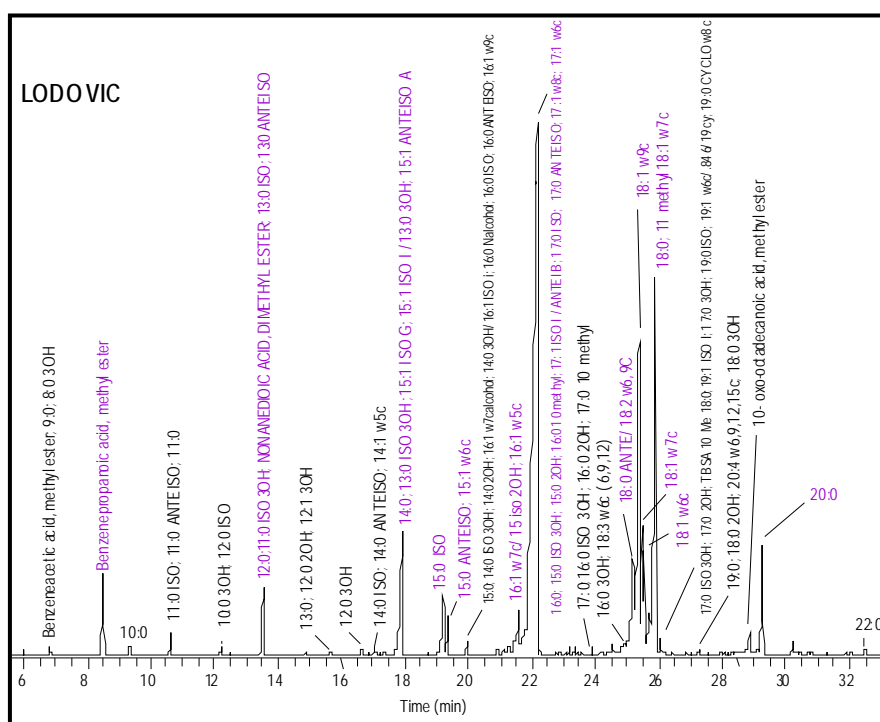


Figura 1. Cromatograma de la saponificación del lodo Vic.

El cromatograma de ión total del lodo presenta picos de alcanos y alquenos pero sobre todo ácidos grasos en el rango C₁₀-C₂₂. Los ácidos grasos aparecen como sus derivados metilados y se asignarían a la presencia de estos mismos en la muestra. La presencia de alcanos y alquenos puede deberse a una degradación térmica de los propios ácidos grasos, dado la elevada temperatura de análisis, que descarboxila el ácido graso, produciendo los alcanos y alquenos correspondientes con un átomo de carbono menos. La saponificación produce un cromatograma donde se observan y separan los diferentes ácidos grasos presentes en la muestra.

6.3.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La **Figura 2** muestra el difractograma de rayos X de la muestra lodo Vic siendo las fases cristalinas identificadas en la misma, cuarzo y calcita. Asimismo se observa un fondo elevado correspondiente a la fracción amorfa del lodo, que mayoritariamente es la parte orgánica del mismo [22,23].

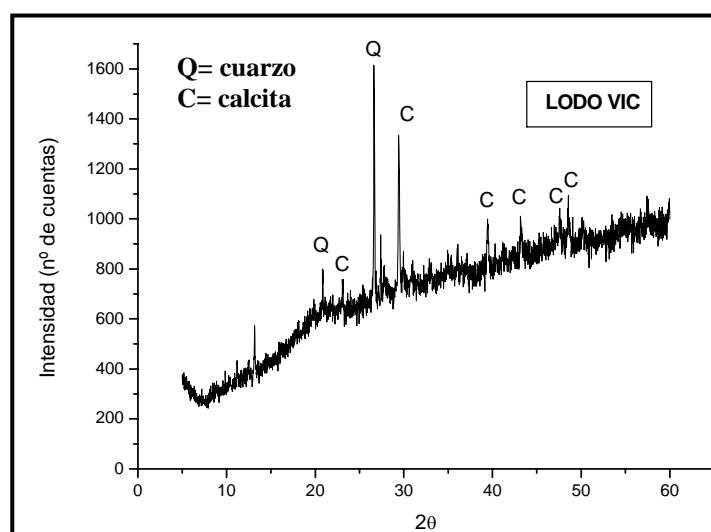


Figura 2. Difractograma de la muestra lodo Vic.

El espectro FTIR de la muestra lodo Vic (**Figura 3**), presenta una banda ancha a 3414 cm^{-1} debidas a las vibraciones de los enlaces O-H del agua. Hacia 1432 y 875 cm^{-1} aparecen las bandas de tensión asimétrica ν_3 y de deformación fuera del plano ν_2 de los grupos C-O de la calcita y a 712 cm^{-1} debida a vibraciones ν_4 C-O en el plano del mismo compuesto. Las bandas a 798 y 777 cm^{-1} (doblete) son debidas a vibraciones de tensión de los enlaces Si-O del cuarzo, junto con la banda a 469 cm^{-1} debida a vibraciones de deformación del Si-O que permiten la identificación de dicho compuesto. La intensa banda ancha con máximo en 1037 cm^{-1} y la banda a 1232 cm^{-1} son debidas a vibraciones de tensión de los enlaces C-O de la materia orgánica presente en los lodos de depuradora [24].

De acuerdo con Grube [25] y Zhu [26] las dos bandas intensas en 1550 y 1652 cm^{-1} son de origen proteico (corresponden con la amida II y amida I respectivamente). En los espectros de los lodos de depuradora las bandas de absorción en 2924 y 2853 cm^{-1} se atribuyen a grupos alifáticos de metileno presentes en las grasas y lípidos y un pequeño hombro en 1734 cm^{-1} indica grupos C=O de COOH (ácidos carboxílicos) [25, 26].

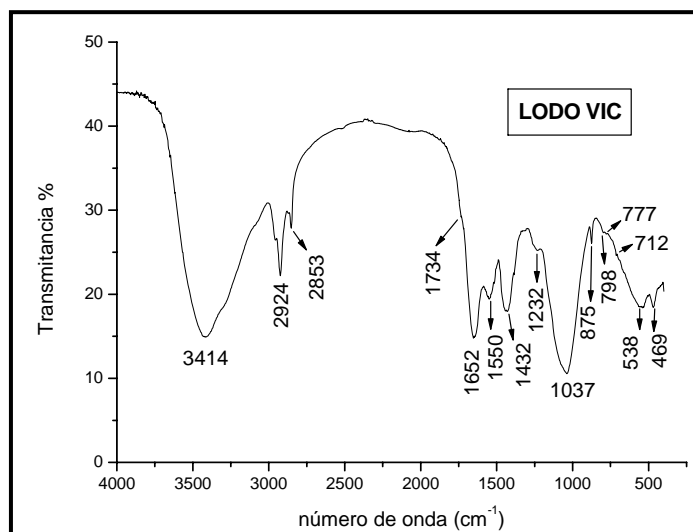


Figura 3. Espectro FTIR de la muestra lodo Vic

Confirmamos por FTIR la presencia de cuarzo y calcita, así como la presencia de materia orgánica formada por C, H y N.

6.3.1.4. COMPORTAMIENTO TÉRMICO

En las **Figuras 4 y 5** se muestran las curvas ATD/TG y DTG del lodo Vic obtenidas en atmósfera de N₂ y en aire. La muestra pierde masa de modo continuo a todas las temperaturas, pero sobre todo entre 150 y 500° C. La pérdida total de masa es de aproximadamente 66 % en ambas atmósferas.

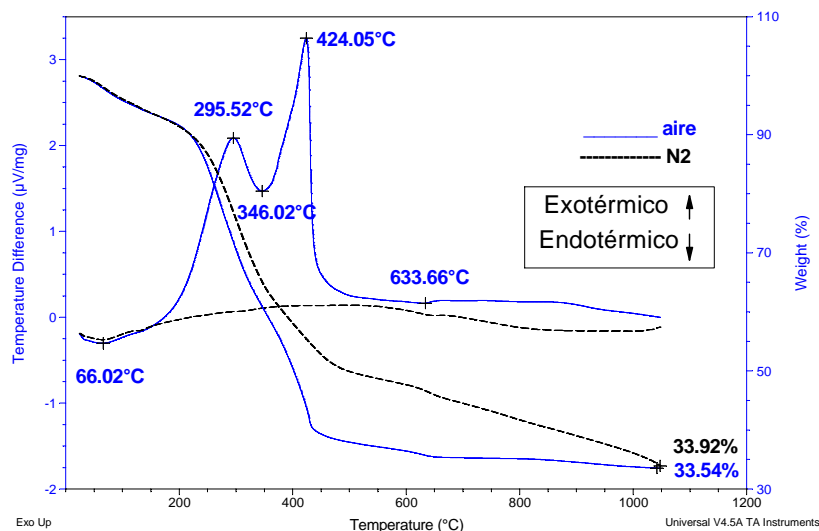


Figura 4. Termogramas ATD/TG del lodo Vic.

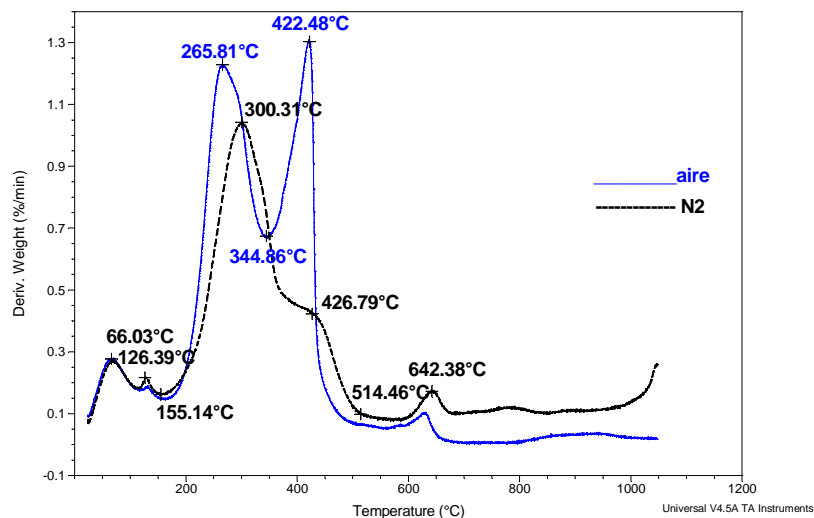


Figura 5. DTG del lodo Vic.

Las curvas de ATD del lodo Vic en aire y N₂ (**Figura 4**) presentan dos señales endotérmicas a 66° C y 634° C que corresponden a la pérdida de humedad y de sustancias muy volátiles el primero [27] y el segundo a la descomposición térmica de carbonatos (calcita) [28].

En el DSC/TG registrado en atmósfera de aire (**Figura 6**) se observan además, dos fuertes señales exotérmicas entre (200-500° C), con máximos en 298 y 424° C, ausentes en el registro en atmósfera de N₂, señales debidas a la combustión de la materia orgánica presente en la muestra [22]. La pérdida de masa asociada es del 55,74 % y su entalpía de 8291 J/g (**Figura 6**).

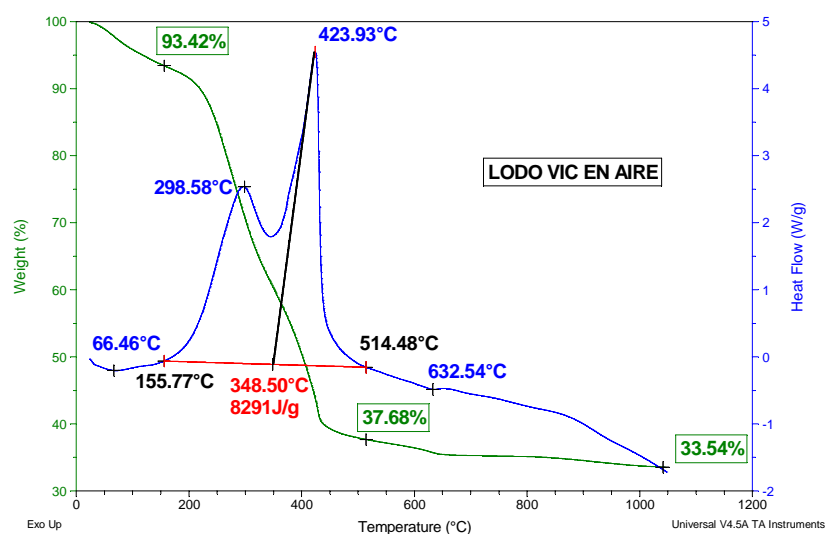


Figura 6. Termogramas DSC/TG del lodo Vic en aire.

6.3.1.5. CURVA GRANULOMÉTRICA

En la **Figura 7** se muestra la curva granulométrica y la distribución del tamaño de partícula del lodo Vic. En la **Tabla 3** se presentan algunos datos de la granulometría láser del lodo Vic: el tamaño medio de partícula es de $369\ \mu\text{m}$ y el 90% de las partículas tienen un diámetro inferior a $850\ \mu\text{m}$. La muestra inicialmente se pasó por el tamiz de 1 mm.

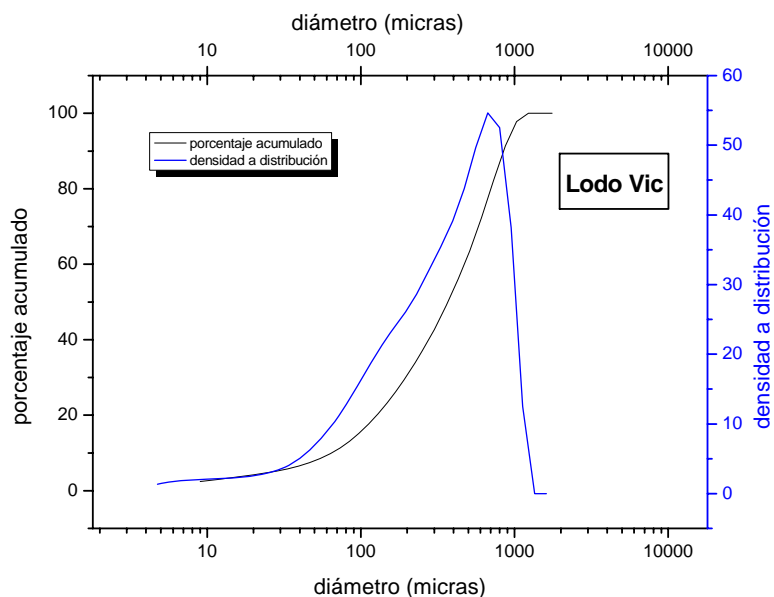


Figura 7. Curva granulométrica y distribución del tamaño de partícula del lodo Vic.

Tabla 3. Diámetro de partícula a los que es inferior el 10 %, 50 % y 90 % de la masa de la muestra.

Muestra D(μm)	10% de las partículas	50% de las partículas	90% de las partículas
Lodo Vic	<64,25	<368,86	<849,35

D=diámetro

6.3.1.6. SUPERFICIE ESPECÍFICA BET

En la **Figura 8** se muestra la isoterma de adsorción-desorción de la muestra lodo Vic. La superficie específica BET es de $0,63\ \text{m}^2/\text{g}$; El diámetro medio de poro en adsorción es de $29,0010\ \text{nm}$, la microporosidad de $0,004179\ \text{cm}^3/\text{g}$ y en la **Figura 9** se muestra la distribución del tamaño de poros en adsorción. La mayoría de los poros se encuentran entre 10 y 200 nm.

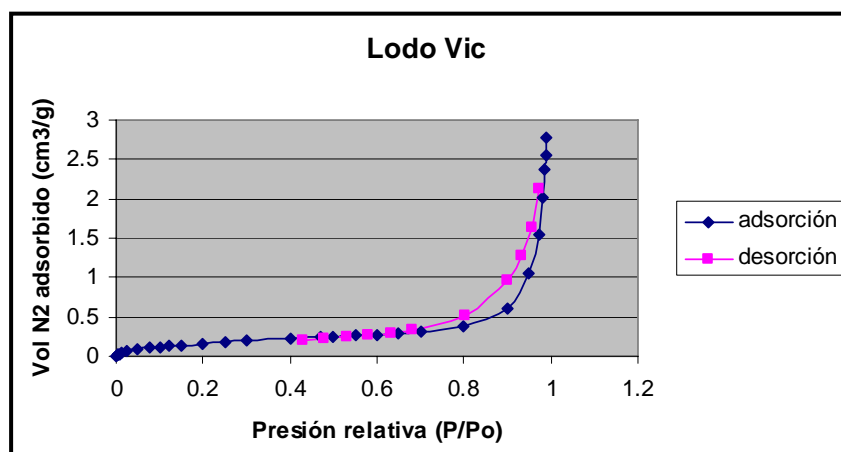


Figura 8. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 .

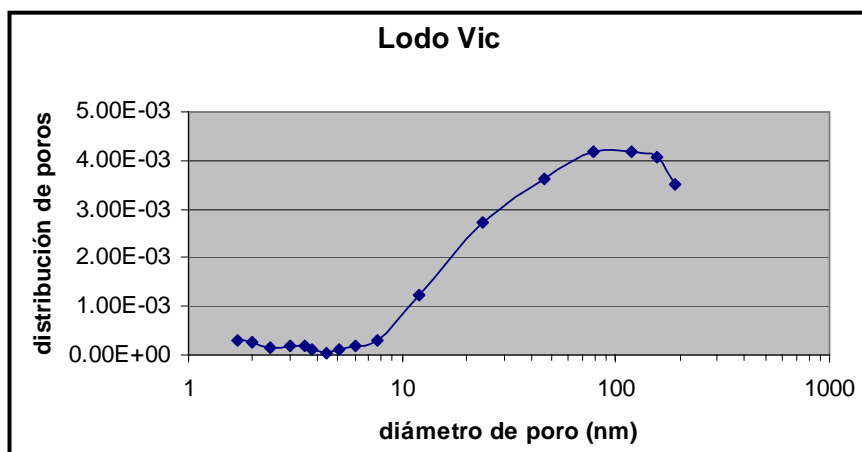


Figura 9. Distribución del tamaño de microporos en el lodo Vic.

6.3.1.7. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La **Figura 10** muestra una imagen general obtenida por SEM, de la muestra lodo Vic con partículas de distintos tamaños. La forma de las partículas de la muestra lodo Vic es sobre todo redondeada, con aspecto poco cristalino y aparecen algunos filamentos. En la **Tabla 4**, se muestran los resultados del análisis EDX de las partículas numeradas en la **Figura 10**, expresado en forma de óxidos.

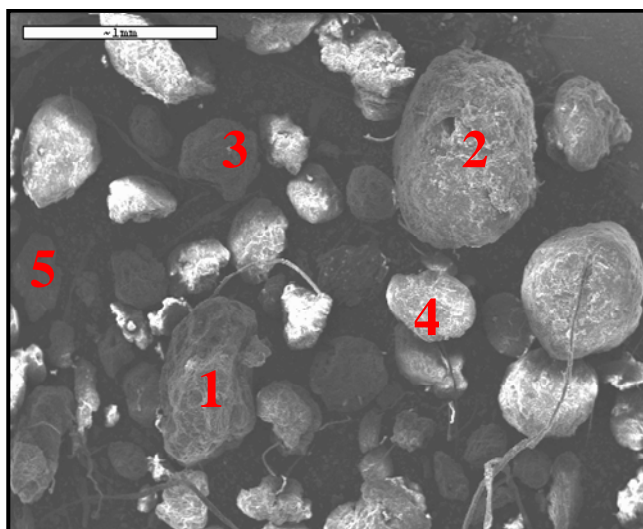


Figura 10. Vista general de la morfología de las partículas del lodo Vic.1X35 aumentos

El análisis de las partículas es bastante variable, los elementos mayoritarios son el fósforo, silicio, hierro, calcio, azufre y aluminio. En la **Tabla 4** se muestran también los valores de estos análisis corregidos teniendo en cuenta la pérdida por calcinación del lodo. La concentración de óxidos en EDX es mayor que en FRX ($\approx 15-25\%$), en todos los elementos, excepto el Fe y Ca que es menor. En el caso del Na es 3 veces superior. Esta discordancia podría interpretarse como debida a los propios métodos de medida ya que en el microanálisis se determina la composición de un volumen muy pequeño y superficial de las partículas, que puede estar enriquecido en los elementos más solubles, que se han depositado en superficie tras la evaporación del agua. En los otros dos métodos, se analiza un volumen muy superior.

Tabla 4. Análisis químico de las partículas obtenido por EDX del lodo Vic (% en peso)

	1	2	3	4	5	Media	Correc. PC	FRX
Na_2O	1,74	2,76	1,71	1,70	2,18	$2,02 \pm 0,46$	0,68	0,22
MgO	2,46	2,21	1,95	1,99	2,48	$2,22 \pm 0,25$	0,74	0,60
Al_2O_3	8,10	9,48	10,60	11,16	10,13	$9,89 \pm 1,18$	3,32	2,56
SiO_2	13,82	15,97	15,86	14,58	14,00	$14,75 \pm 1,02$	4,98	3,72
P_2O_5	20,04	23,00	21,84	23,23	22,57	$22,14 \pm 1,28$	7,43	6,43
SO_3	13,78	12,61	10,49	10,85	11,39	$11,82 \pm 1,36$	3,97	3,90
K_2O	1,95	1,56	1,82	1,63	1,98	$1,79 \pm 0,19$	0,60	0,53
CaO	18,19	15,40	18,89	20,43	18,96	$18,37 \pm 1,85$	6,16	7,62
Fe_2O_3	18,30	16,54	16,27	13,85	15,80	$16,15 \pm 1,60$	5,42	7,58

La **Figura 11** muestra tres imágenes obtenidas por SEM, de las partículas con diferentes formas del lodo Vic y sus espectros EDX, donde se puede observar que los picos más intensos corresponden al fósforo, calcio, silicio, azufre, hierro y aluminio.

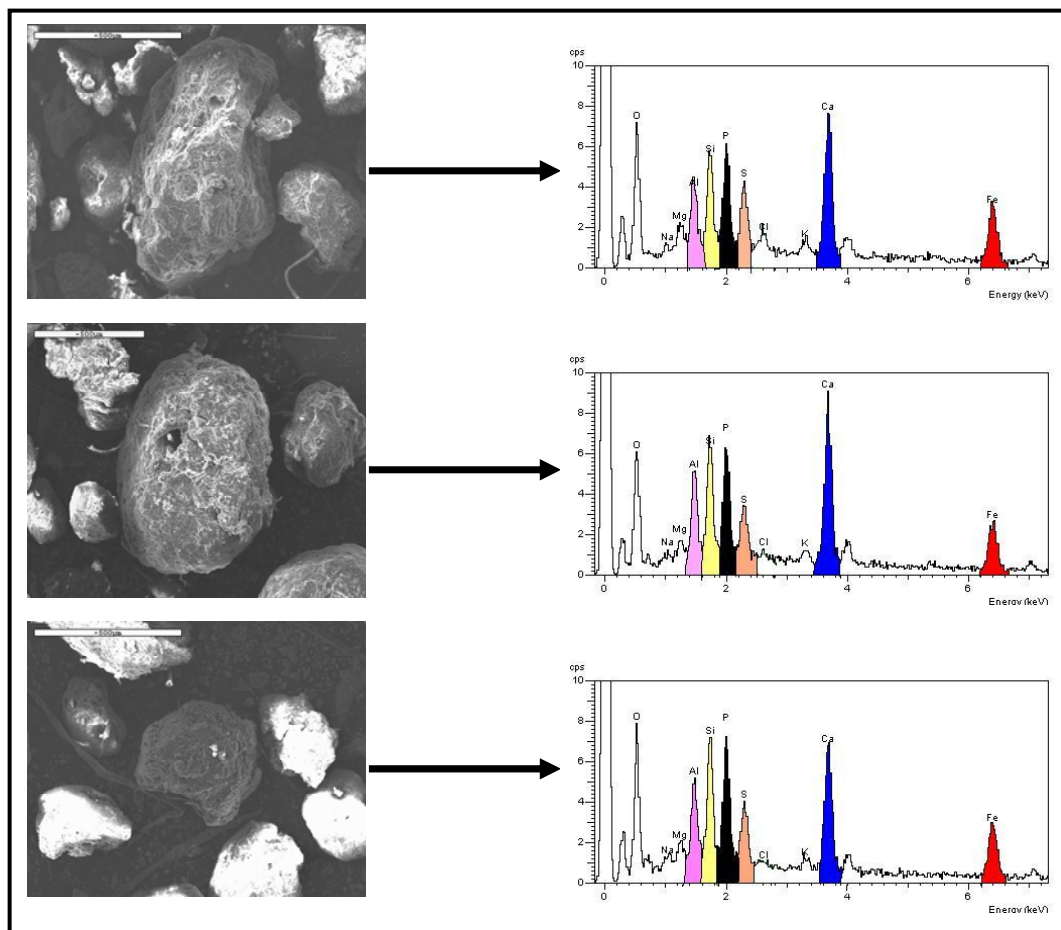


Figura 11. Vista general de la morfología y microanálisis EDX de 3 partículas de la muestra lodo Vic 1X100 aumentos (500 µm).

6.3.1.8. IMPACTO AMBIENTAL DEL LODO DE VIC

Para determinar el impacto ambiental que genera este lodo se ha utilizado el método de lixiviación según la norma prEN 12457-2 [20]. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5**. Los datos que aparecen en *Naranja* indican que supera el límite de residuo inerte y los que aparecen en *Verde* que supera el límite de residuo no peligroso. El pH de este lodo es de 7,2 y su conductividad es de 3830 µS/cm.

Tabla 5. Resultados de la lixiviación del lodo Vic, mg/kg de muestra seca, según la norma prEN 12457-2.

mg/kg	VIC	INERTE	NO PELIGROSO	PELIGROSO
<i>Cl</i>	3870	800	15000	25000
<i>F</i>	15	10	150	500
<i>SO₄⁻²</i>	6120	1000	20000	50000
<i>As</i>	1,03	0,5	2	25
<i>Ba</i>	6,4	20	100	-----
<i>Cd</i>	0,004	0,04	1	5
<i>Cr</i>	1,69	0,5	10	70
<i>Cu</i>	4,78	2	50	100
<i>Hg</i>	0,001	0,01	0,2	2
<i>Mo</i>	1,53	0,5	10	30
<i>Ni</i>	38,25	0,4	10	40
<i>Pb</i>	0,12	0,5	10	50
<i>Sb</i>	0,16	0,06	0,7	5
<i>Se</i>	0,37	0,1	0,5	7
<i>Zn</i>	9,13	4	50	200
<i>V</i>	0,22			

Nota: No tenemos límites del V según la directiva UNE de vertederos.

El test de lixiviación del lodo Vic clasifica este lodo como residuo no inerte ya que la concentración de metales pesados (As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Se y Zn) además de cloruros, fluoruros y sulfatos es superior al límite establecido. Tampoco lo podemos considerar como residuo no peligroso ya que la concentración de Ni también es superior.

El lodo sobrepasa los límites establecidos por la norma europea prEN 12457-2 [20] para el depósito en vertedero, y por lo tanto se trata de un residuo contaminante. Es necesario ver cómo se comportará en una matriz como el cemento Pórtland y si se produciría la retención de los metales en su matriz y por lo tanto su inertización.

6.3.2. LODO VIC COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER.

6.3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS DE REFERENCIA Y CON LODO

Se dosificaron 2 crudos, uno de ellos (crudo de referencia), elaborado con materias primas industriales de Molins (Caliza: 80,11 %; Arcilla: 13,83 %; Arena: 5,00 %; Fe₂O₃: 1,09 %) y otro sustituyendo parcialmente la arcilla y la caliza y todo el hierro por lodo Vic (crudo Vic) (Caliza: 71,38 %; Lodo Vic: 14,22 %; Arcilla: 9,00 % y Arena: 5,4 %). El Fe₂O₃ usado fue un reactivo químico de laboratorio.

Los análisis químicos de la caliza, la arcilla, la arena, el lodo Vic y el óxido de Fe determinados por fluorescencia de rayos X (FRX) se muestran en la **Tabla 6**, así como la pérdida por calcinación a 1000° C.

Tabla 6. Análisis Químicos de las materias primas (FRX) (% en peso).

1: Arcilla; 2: Caliza; 3: Arena; 4: lodo Vic; 5: Fe₂O₃

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	PC*
<i>1</i>	37,10	10,60	4,23	18,70	4,25	1,09	0,23	2,39	0,46	0,05	0,11	20,60
<i>2</i>	5,00	2,40	0,74	50,00	0,63	0,10	0,03	0,44	0,11	0,01	0,03	40,70
<i>3</i>	88,60	2,90	2,67	2,20	0,14	<0,01	0,03	0,39	0,19	0,05	0,09	2,61
<i>4</i>	3,72	2,56	7,58	7,62	0,60	3,90	0,22	0,53	0,23	0,05	6,43	66,45
<i>5</i>	0,00	0,00	96,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,32	0,45	0,50

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

Esta dosificación de las materias primas de los crudos se obtuvo fijando el factor de saturación de cal LSF = 98,00, el módulo silíceo M_S = 2,30 y el módulo de fundentes M_F = 1,50, de acuerdo a los valores convencionales utilizados en la producción de cemento en las fábricas cementeras españolas. Se empleó la metodología descrita en el apartado 3.3.2.

6.3.2.2. CLINKERIZACIÓN DE LOS CRUDOS

Se empleó la metodología descrita en el apartado 3.3.3.

6.3.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CLÍNKERES DE REFERENCIA Y CON LODO

En la **Tabla 7** se muestra el análisis químico del clinker Vic y del clinker de referencia obtenidos a 1450° C realizado por FRX.

Tabla 7. Análisis químico del clinker Vic expresado en óxidos (% en peso).

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	TiO ₂	P ₂ O ₅	PC*
<i>Cl. Vic</i>	21,01	5,30	3,44	0,03	1,51	66,10	0,18	0,22	0,41	0,08	0,24	1,66	0,2
<i>Cl. ref.</i>	20,38	4,78	3,84	0,02	1,42	65,10	0,02	0,08	0,36	0,00	0,23	0,04	0,3

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

El clinker Vic tiene un elevado contenido en Na₂O, K₂O y sobre todo P₂O₅, con respecto al clinker de referencia, esto es debido a la aportación del lodo.

En la **Tabla 8** se muestran los valores de CaO libre obtenidos tras analizar, de acuerdo a la norma UNE 80243:2002 [21], los clínkeres obtenidos tras el tratamiento térmico a 1400°, 1450° y 1500° C durante 30 minutos. Como se puede observar los valores de CaO libre de los clínkeres lodo Vic son, a las tres temperaturas de estudio, inferiores a los de los clínkeres de referencia Molins obtenidos en igualdad de condiciones.

Tabla 8. Valores de CaO libre de los clínkeres (% en peso)

CaO libre	1400°C	1450°C	1500°C
<i>Clinker ref.</i>	3,01	2,64	1,67
<i>Clinker vic</i>	1,55	0,95	0,48

En los espectros FTIR de los clínkeres de referencia y Vic (**Figuras 12 y 13**), se observa una banda de vibración de tensión de los OH a 3437 cm^{-1} y otra de deformación H-O-H hacia 1636 cm^{-1} ambas del agua. La banda más intensa aparece en la zona de vibración de tensión Si-O de los silicatos hacia 923 cm^{-1} , con dos hombros pequeños, el primero a 891 cm^{-1} y el segundo a 842 cm^{-1} característicos de la alita y la belita [29]. Adicionalmente aparece una señal a 720 cm^{-1} característica de vibraciones Al-O de ferritos y a 454 cm^{-1} característica de aluminato tricálcico. La banda a 524 cm^{-1} es característica de los dos silicatos cálcicos.

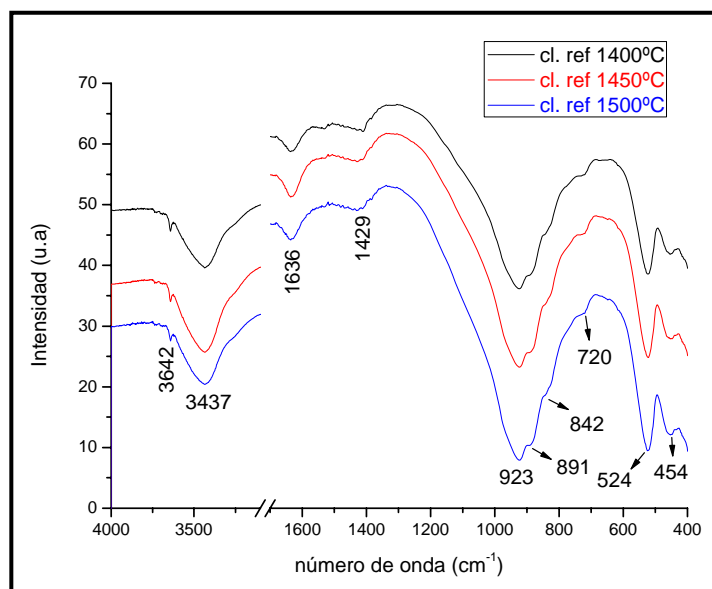


Figura 12. Espectro FTIR de los clínkeres de referencia a diferentes temperaturas.

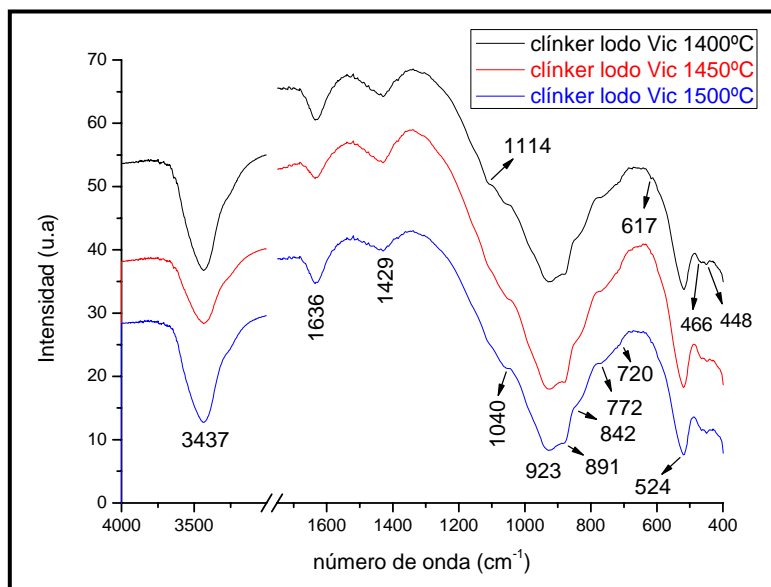


Figura 13. Espectro FTIR de los clínteres con lodo de Vic a diferentes temperaturas.

Las principales diferencias de los espectros FTIR de los clínteres Vic con respecto a los de referencia, es que los FTIR de los clínteres Vic presentan bandas a 1114 y 617 cm^{-1} debidas a sulfatos y que no aparecen en los de referencia y los FTIR de referencia presentan una banda de poca intensidad hacia 3642 cm^{-1} , debida a vibraciones ν_1 O-H de los grupos hidroxilos de la portlandita, que no aparece en los FTIR de Vic.

Además en los espectros FTIR de los clínteres Vic se observa la presencia de un pequeño hombro a 1040 cm^{-1} que puede ser debido a la presencia de lodo que no ha reaccionado.

El análisis por difracción de rayos X de los clínteres de referencia y Vic (**Figura 14 y 15**) muestran la presencia de alita, belita, cal $[\text{CaO}]$, Brownmillerita $[\text{C}_4\text{AF}]$ y aluminato tricálcico $[\text{C}_3\text{A}]$.

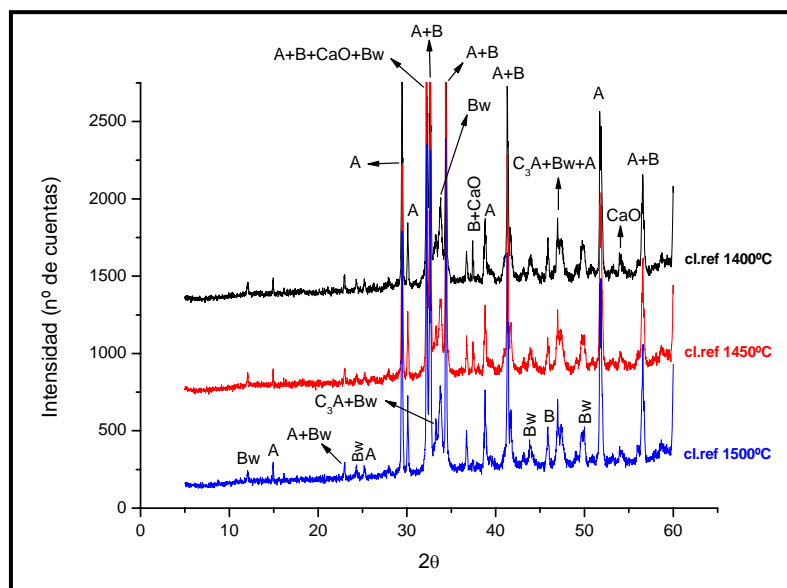


Figura 14. DRX de los clínteres de referencia a distintas temperaturas. A=alita; B=belita; Bw=brownmillerita; CaO= óxido de calcio; C₃A=aluminato tricálcico.

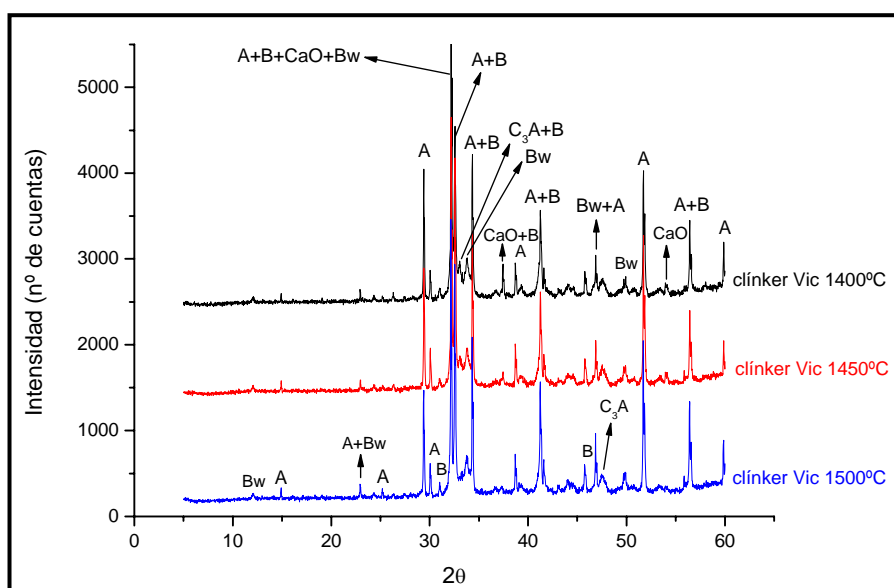


Figura 15. DRX de los clínteres con lodo Vic a distintas temperaturas, A=alita; B=belita; Bw=brownmillerita; CaO= óxido de calcio; C₃A=aluminato tricálcico.

En la **Figura 16** se muestra un detalle de la zona de $2\theta = 28-58^\circ$ de los difractogramas de los dos clínteres obtenidos a 1450°C y las principales diferencias entre ambos es la mayor cantidad de cal libre en el clínter de referencia y la mayor cantidad de belita en el clínter Vic.

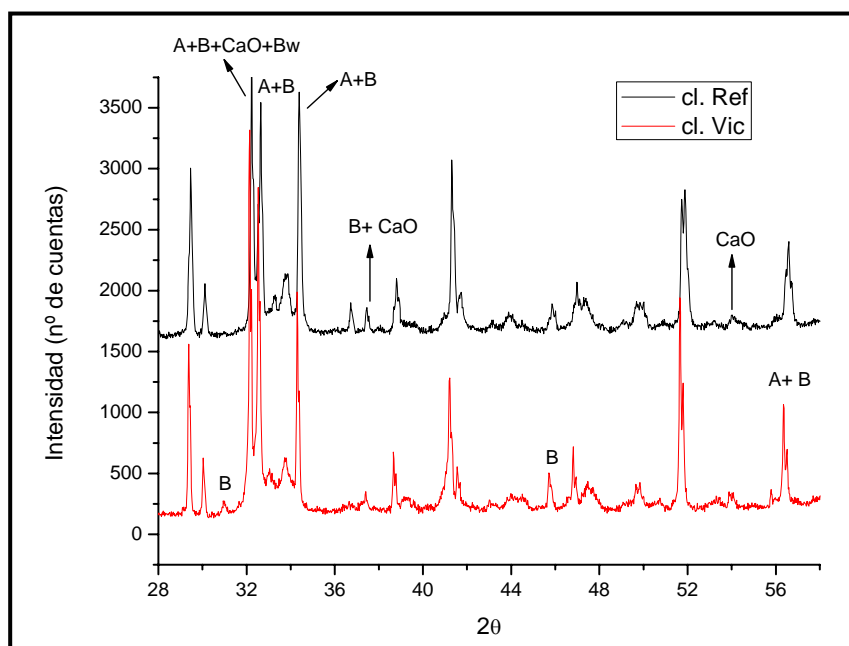


Figura 16. Detalle de los difractogramas de los clínteres de referencia y Vic clínterizados 30 minutos a 1450° C. A= alita; B= belita; Bw = brownmillerita; CaO= cal.

Los resultados obtenidos por DRX y FTIR muestran una composición mineralógica adecuada de los tres clínteres obtenidos, en cuanto a sus fases mayoritarias.

El análisis cuantitativo de las fases de las muestras de clínter con lodo Vic y de referencia, efectuados por el método de Rietveld, normalizados al 100 % de fases cristalinas (sin tener en cuenta el contenido de material amorfo), se muestra en la **Tabla 9**, junto con las fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) de cada una de las fases cristalinas de la muestra. El factor de desacuerdo final [30] fue $R_{wp} = 6,90 \%$ para el clínter Vic y $R_{wp} = 6,86 \%$ para el clínter referencia, valores aceptables ya que son bajos [31].

De acuerdo con los resultados de DRX, los clínteres presentan un porcentaje muy similar respecto a la composición de la fase intersticial (aluminatos y ferritos) sin embargo la proporción de belitas es muy alta en el caso del clínter Vic, esto podría ser debido a que este clínter contiene un alto porcentaje de P_2O_5 ($\% P_2O_5 = 1,66$ **Tabla 7**), que estabiliza el C_2S e inhibe la formación de C_3S [32].

Tabla 9. Análisis cuantitativo de fases de los clínkeres obtenidos a 1450° C, a partir de DRX.

FASES IDENTIFICADAS	% CLINKER VIC	% CLINKER REF.	% CLINKER VIC (BOGUE)	% CLINKER REF. (BOGUE)	FICHAS JCPDS
C_3S /% <i>mono</i>	60,2(2)	69,6(2)	64,94	61,71	13-0272
$B-C_2S$ /%	18,0(3)	9,0(3)	11,33	11,96	33-0302
C_3A /% <i>orto</i>	5,8(2)	7,1(5)	8,26	6,21	32-0150
C_4AF /% <i>orto</i>	15,2(2)	13,5(4)	10,46	11,67	30-0226
CaO /%	0,6(1)	0,7(0)	0,95	2,64	37-1497
<i>Relación (C_3S/C_2S)</i>	3,3	7,7	5,7	5,2	

A través de microscopía óptica se ha realizado un estudio de los clínkeres en el que se observa que el clinker Vic presenta una distribución inhomogénea de la fase intersticial y gran cantidad de poros (**Figura 18**), mientras en el clinker de referencia su distribución de fases es homogénea. Los cristales de alita del clinker Vic son de mayor tamaño (30-70 μm) (**Figura 17**) que los del clinker de referencia (15-25 μm) (**Figura 20**). El clinker Vic presenta abundante cantidad de cristales de belita en forma de clústeres rodeados de fase intersticial (**Figura 17**) con un tamaño de 15-20 μm y el de clinker de referencia presenta menor proporción de belita (**Figura 19**) y su tamaño oscila entre 40-60 μm .

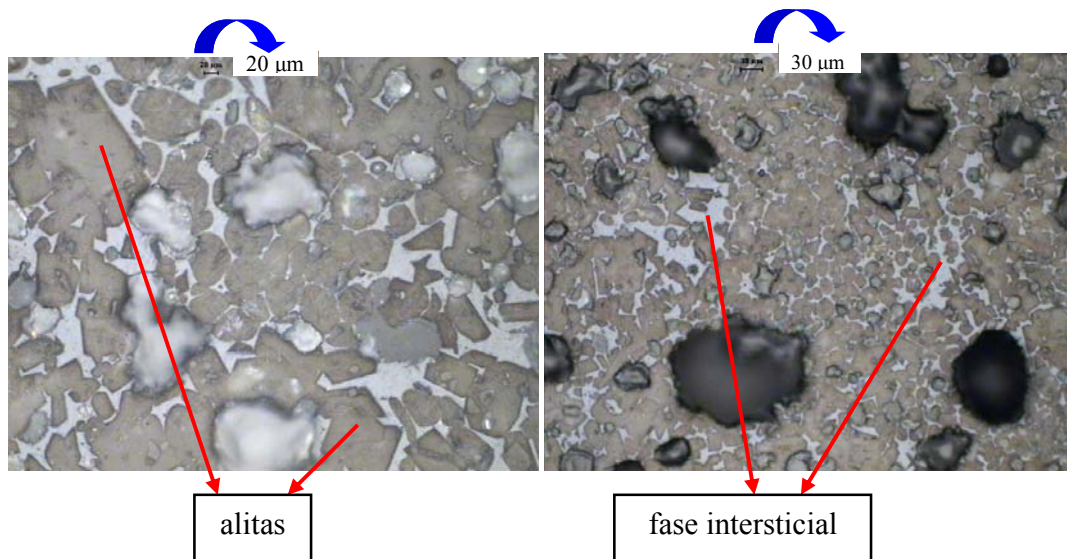


Fig.17. Microscopía óptica del clinker Vic. Detalle de los cristales idiomorfos de alita de gran tamaño.

Fig.18. Microscopía óptica del clinker Vic. Detalle de la distribución no homogénea de la fase intersticial.

* La longitud de la barra indicadora del tamaño (en micras) está ampliada a su derecha.

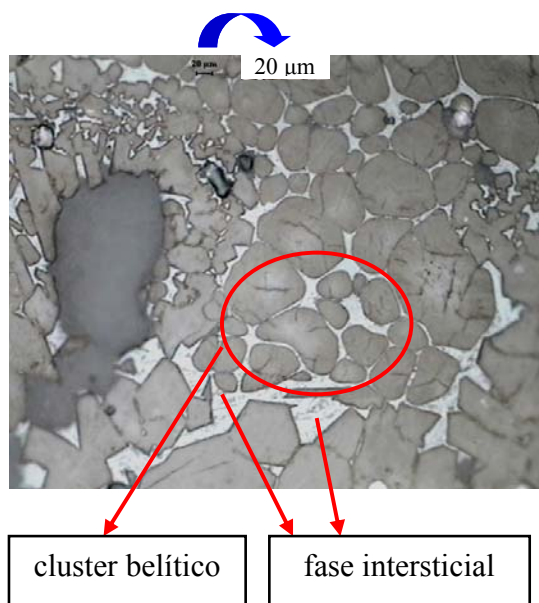


Fig. 19. Microscopía óptica del clinker de referencia. Detalle del clúster belítico rodeado de fase intersticial.

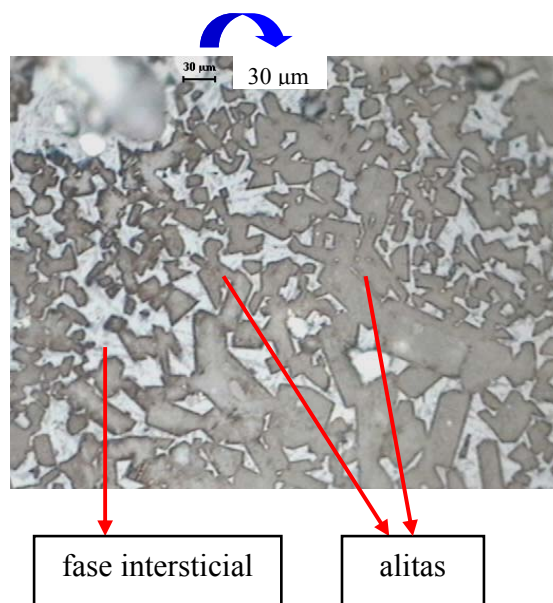


Fig. 20. Microscopía óptica del clinker de referencia. Detalle de la alita bien cristalizada rodeada de fase intersticial.

Se ha realizado un estudio de la composición elemental de las fases de los clinker por SEM/EDX. En la **Tabla 10** se muestran los resultados del análisis EDX de alitas y belitas expresados en forma de óxidos así como de los aluminatos y ferritos de la fase intersticial.

Tabla 10. Análisis químico obtenido por EDX del clinker Ref y del clinker Vic a 1450° C.

	ALITAS		BELITAS		FF+AL	
ÓXIDOS	CL.REF	CL.VIC	CL.REF	CL.VIC	CL.REF	CL.VIC
Na_2O	0,2(1)	0,20(9)	0,3(1)	0,5(1)	0,02(4)	----
MgO	1,3(2)	1,2(2)	0,3(1)	0,3(2)	3,1(3)	3,6(3)
Al_2O_3	1(1)	2(1)	0,8(2)	1,6(3)	22(3)	23(2)
SiO_2	27,7(9)	25(1)	33,7(3)	29(1)	10(3)	7(2)
SO_3	0,09(8)	0,2(2)	0,15(9)	0,3(1)	0,07(7)	0,23(5)
K_2O	0,6(2)	0,5(1)	1,57(4)	1,2(2)	1,3(4)	0,5(1)
CaO	67,5(9)	68(1)	61,8(2)	60,4(6)	49(1)	49,1(7)
Fe_2O_3	1,2(5)	1,2(4)	1,33(6)	1,2(1)	14(1)	16(1)
P_2O_5	----	2,2(6)	----	5(1)	----	0,8(3)

Estos resultados indican que el Mg es más soluble en la alita mientras que la belita solubiliza más Na y K, además en el caso del clinker Vic, el P se solubiliza en una proporción aproximadamente doble en las belitas respecto a las alitas, confirmando su estabilización por efecto del P. Los aluminatos y ferritos solubilizan gran cantidad de Si.

6.3.2.4. VARIACIÓN DE ELEMENTOS MINORITARIOS EN LA CLINKERIZACIÓN

En la **Tabla 11** se muestra el contenido en elementos minoritarios (expresado como óxidos) del crudo y del clinker Vic, los valores del crudo están corregidos teniendo en cuenta la pérdida al fuego del mismo.

Tabla 11. Valoración de la pérdida de elementos minoritarios por la temperatura.

ICP (ppm)	CRUDO VIC CORR.	CLÍNKER VIC 1450°C	Δ
<i>BaO</i>	494,89	385,53	-109,36
<i>Cr₂O₃</i>	546,91	513,12	-33,81
<i>CuO</i>	310,44	237,05	-73,39
<i>MnO</i>	490,66	397,05	-93,61
<i>NiO</i>	128,94	111,44	-17,50
<i>SrO</i>	755,17	510,92	-244,25
<i>ZnO</i>	467,79	257,35	-210,43
<i>TiO₂</i>	2844,97	2572,67	-272,30
<i>V₂O₅</i>	138,65	107,09	-31,55
<i>ZrO₂</i>	114,53	98,95	-15,58
<i>P₂O₅</i>	17274,69	14918,39	-2356,30
<i>Total</i>	22525,84	19210,91	-3314,91

La volatilización de elementos minoritarios en la clinkerización es más interesante en los más abundantes.

6.4. DISCUSIÓN

6.4.1. CARACTERÍSTICAS DEL LODO VIC

Los lodos secos de la EDAR de Vic (Barcelona) presentan una composición química con un elevado porcentaje de P₂O₅ (6,43 %) y Fe₂O₃ (7,58 %), siendo su componente principal la materia orgánica (56 %).

El cromatograma obtenido por saponificación (**Figura 1**) pone de manifiesto que los componentes mayoritarios del lodo son los ácidos grasos y el perfil es compatible con la presencia de un acúmulo de biomasa de origen microbiano que forman los lodos [33].

En las aguas existe una importante población de microorganismos cuyo análisis de ácidos grasos proporciona resultados semejantes. Asimismo, estudios sobre fangos de aguas residuales [34,35], muestran un perfil similar de ácidos grasos.

El lodo Vic presenta en elevada concentración los ácidos grasos 16:0; 15:0 iso 3OH; 15:0 2OH; 16:0 10methyl, 17:0 iso I/antei B, 17:0 iso, 17:0 ante iso 17:1 ω 8c, 17:1 ω 6c, seguido de los ácidos grasos 18:0; 11 methyl; 18:1 ω 7c; 14:0; 13:0 iso 3OH,... todos ellos son marcadores de ácidos grasos de bacterias Gram negativas [35, 36]. De los ácidos grasos saturados, el 16:0 fue el que presentó los valores más elevados, mientras que de los ácidos grasos insaturados fueron el 17:1 ω 8c y 17:1 ω 6c. También presenta ácidos grasos iso y anteiso que son los marcadores de bacterias Gram positivas [35, 36] pero no se encontraron ácidos grasos trans.

La entalpía de combustión del lodo Vic es de 8291 J/g, por lo que podría ser utilizado como combustible alternativo mezclándolo con el coque de petróleo. Dado que tiene un 33 % de cenizas, el efecto de éstas en la clinkerización ha de ser estudiado.

Del estudio por ATD/TG del lodo Vic se pueden extraer algunos resultados de interés tecnológico. Así, la parte orgánica del lodo de Vic combustiona a temperaturas entre 200-500° C, por lo que este rango de temperatura de combustión es suficientemente alta como para garantizar que no se van a producir combustiones espontáneas ni explosiones en el molino de crudo de cemento.

6.4.2. EL LODO COMO MATERIA PRIMA

El lodo Vic sustituye, al preparar el crudo Vic, parcialmente a la arcilla y caliza y a todo el hierro. La diferencia principal entre el lodo Vic y la arcilla es el contenido en SiO₂, por eso se añade arena cuarzosa cuando se prepara el crudo Vic. El contenido del CaO, K₂O, Al₂O₃ y MgO del lodo Vic es muy inferior al de la arcilla.

La aptitud a la cocción de los crudos se relaciona con la velocidad de combinación del CaO durante un proceso térmico. Para evaluar la contribución del lodo Vic al contenido total de CaO libre que presentan los clínkeres obtenidos a 1400° y 1500° C, se han utilizado las ecuaciones empíricas desarrolladas por Miller [37]. La **Tabla 12** muestra los valores de CaO libre experimental y la calculada aplicando las ecuaciones desarrolladas por Miller [37] y de sus módulos.

Los valores de cal libre obtenidos experimentalmente en ambos clínkeres son superiores a los predichos en el modelo a la temperatura de 1400° C, lo que estaría indicando una reactividad de las materias primas algo inferior a la media estadística, sin embargo a 1500° C los valores de cal libre obtenidos experimentalmente en el caso del clinker Vic es inferior al predicho en el modelo, por tanto su reactividad es mayor. Asimismo

mencionar que los valores de cal libre obtenidos experimentalmente son siempre superiores en el clínker referencia que en el de Vic.

Tabla 12. Valores de cal libre calculados y experimentales y nuevos valores de los módulos calculados a partir de la composición química de los clínkeres.

				CAL LIBRE %		CAL LIBRE %	
MÓDULOS CLÍNKERES				1400°C		1500°C	
	LSF	Ms	Mf	EXPER.	CALC. [33]	EXPER.	CALC. [33]
<i>Clínker ref.</i>	99,85	2,36	1,24	3,01	0,47	1,67	0,22
<i>Clínker Vic</i>	98,19	2,40	1,54	1,55	1,06	0,48	0,62

El fósforo se localiza en los dos silicatos cálcicos y principalmente en la belita [38, 39]. Debido a que el radio iónico del Si^{+4} en coordinación tetraédrica es de 0,26 Å y el del P^{+5} es de 0,17 Å [40], la incorporación de P en la estructura de alitas y belitas, permite una contracción de la celda unidad y esto facilita la sustitución de altos niveles de P^{+5} por Si^{+4} en las belitas [41].

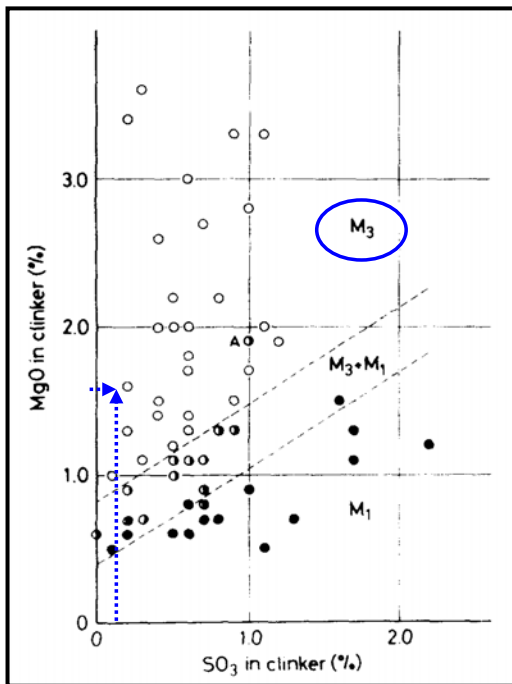
Según Staněk [42] los clínkeres con alto contenido en P_2O_5 retrasan la cristalización de la alita e influyen en su tamaño, ya que a mayor cantidad de P_2O_5 , presentan mayor tamaño los cristales de alita, por el contrario se estabiliza la fase belita y disminuye la viscosidad de la fase fundida del clínker. Si el contenido en P_2O_5 en el clínker es $\geq 0,5\%$, el contenido en P_2O_5 en belitas es el doble que en alitas. El clínker lodo Vic tiene un contenido en P_2O_5 muy elevado ($\% \text{P}_2\text{O}_5 = 1,66$), y de acuerdo con los resultados de EDX (Tabla 10), su concentración en las belitas (5 %) es el doble que la de alitas (2,2 %).

Los cementos Portland contienen entre 0,2-0,3 % de P_2O_5 [43] y para la producción de cemento el contenido de P_2O_5 en el clínker no tiene que exceder de 2,25 % [44]. Al aumentar el contenido de P_2O_5 se produce una disminución en la relación alita/belita, para el clínker Vic la relación $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ es de 3,3 y para el clínker tomado como referencia es de 7,7. Por cada adición del 1 % de P_2O_5 , la concentración de alita disminuye 9,9 % y la de belita aumenta 10,9 % [44]. Halicz et al. [41] determinaron que incluso en clínkeres con más del 3 % de P_2O_5 su composición mineralógica es adecuada y tienen un % C_3S de 50-60.

De acuerdo a los resultados de DRX cuantitativos por el método Rietveld se observa que el clínker Vic contiene menor cantidad de alitas, esto es posible, ya que la belita se estabiliza con el fósforo que contiene el lodo e inhibe la reacción entre CaO y belita para dar alita [21, 41].

No coinciden los datos mediante DRX cuantitativo o aplicando las fórmulas de Bogue en el clínker Vic, ya que dicho procedimiento ignora la presencia de otros formadores de red (P, Al, Fe) distintos del Si, que de acuerdo con los datos de EDX son en este caso importantes.

Por otra parte se sabe que el MgO reduce la viscosidad de la fase fundida y acelera la formación del C_3S [45]. La incorporación de elementos extraños en la alita afecta al crecimiento y a la textura de sus cristales [46]. Si se representan los % MgO (1,51 %) y SO_3 (0,18 %) del clinker Vic en la Figura obtenida de la ref. [47] se observa que el polimorfo de C_3S que debería obtenerse es M_3 , que coincide con el observado por DRX.



---- clinker Vic

Figura 21. Relación entre los polimorfos de la alita y la cantidad en % peso de MgO y de SO_3 en el clinker [47].

De acuerdo a Maki y Goto [47] una relación de MgO/SO_3 pequeña, favorece que se produzca un rápido e inestable crecimiento de los cristales de alita, pero si esta relación es alta se favorece la nucleación y la formación de pequeños cristales de alita.

En el clinker Vic la relación MgO/SO_3 es de aproximadamente 8,4; por tanto elevada, es decir los cristales de alita son pequeños y numerosos.

Por último, se ha observado por microscopía óptica que la morfología de los silicatos de los dos clínkeres es similar, salvo que el clinker Vic presenta una distribución inhomogénea de la fase intersticial y que los cristales de alita son un poco mayores a los obtenidos en el clinker de referencia.

Al clinkerizar el crudo Vic durante 30 minutos a $1450^\circ C$ se produce una disminución de los elementos minoritarios como son el Zn, Sr, Ba, P y Ti. En la **Tabla 13** se muestran las pérdidas en %.

Tabla 13. % de pérdida de los elementos minoritarios en el proceso de clinkerización

ÓXIDOS	CLINKER VIC
TiO_2	9,6 %
P_2O_5	13,6 %
ZnO	45,0 %
SrO	32,3 %
BaO	22,1 %

El óxido que se elimina en mayor proporción en el horno es el de ZnO (45 %) debida a la mayor volatilidad del Zn [48].

6.5. CONCLUSIONES

1º El lodo Vic tiene un 56 % de materia orgánica constituida por ácidos grasos de bacterias Gram negativas y Gram positivas. La combustión de dichos ácidos grasos se produce a temperaturas superiores a 200° C, muy superiores a las temperaturas alcanzadas en los molinos de crudo de cemento, por lo que no cabe esperar problemas de combustiones espontáneas o explosiones en el proceso.

2º El lodo Vic está seco y presenta una potencia calorífica elevada de 8291 J/g (1990 kcal/kg), esto hace que se pueda mezclar con el coque de petróleo y utilizarlo como combustible alternativo. El lodo de Vic presenta un residuo de aproximadamente el 33 % y las cenizas podrían reaccionar con el CaO del crudo y se incorporarían al clinker formando fases del cemento.

3º Se demuestra que el lodo Vic puede ser utilizado como materia prima para la elaboración de crudos de cemento en sustitución parcial de caliza y arcilla y total de hierro. El crudo que contiene lodo Vic presenta una mejor aptitud a la cocción que el crudo de referencia.

4º El lodo Vic produce clínkeres de composición y microestructura similares a los industriales.

5º Los cristales de alita en el clinker con lodo Vic presentan mayor tamaño que en el clinker de referencia, mientras que el tamaño de los cristales de belita en el clinker de referencia es mucho mayor (>50 %) que en el clinker Vic y están como clústeres.

6º En el clinker con lodo Vic, el P se solubiliza en una proporción aproximadamente doble en las belitas respecto a las alitas, confirmando su estabilización por efecto del P.

7º Los elementos minoritarios (expresados como óxidos) del lodo disminuyen en la clinkerización entre 10-45 %, principalmente el ZnO debido a la volatilización del mismo.

6.6. **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Zabaniotou A., Theofilou C., (2008) “Green energy at cement kiln in Cyprus—Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, pp. 531-541.
- [2] Valls, S., (1999) “Estabilización física y química de los lodos de aguas residuales y de material de demolición para su utilización en ingeniería civil”, Tesis doctoral. Barcelona.
- [3] Vázquez, E., Valls, S., Roca, A., Rovira, J., Aurin, R., Casado, A., Kuchinow, V., y Gassó A., (1996) “Material per bases i subbases de carretera amb llots de depuradora i enderrocs”, Ponències de les Jornades sobre la Reutilització de Fangs de Depuració de Aigües Residuals Urbanes, Junta de Sanejament, Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya, Barcelona, pp. 1-15.
- [4] Monzó J., Payá J., Borrachero M.V. and Córcoles A., (1996) “Use of sewage sludge ash (ssa)–cement admixtures in mortars”, *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1389–1398.
- [5] Monzó J., Payá J., Borrachero M.V. and Peris-Mora E., (1999) “Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (ssa) and portland cements with different tricalcium aluminate content”, *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 87–94.
- [6] Pan S.C., Tseng D.H., Lee C.C. and Lee C., (2003) “Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties”, *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1749–1754.
- [7] Chen C.H., Chiou I.J. and Wang K.S., (2006) “Sintering effect on cement bonded sewage sludge ash”, *Cement and Concrete Composites*, 28, pp. 26–32.
- [8] Alcocel E.G., Garces P., Martínez J.J., Payá J. and Andión L.G., (2006) “Effect of sewage sludge ash (ssa) on the mechanical performance and corrosion levels of reinforced portland cement mortars”, *Materiales de Construcción*, 56, pp. 31–43.
- [9] Shirasaka T., Sawaki D. and Uchikawa H., (1996) “Influence of Phosphorus on Clinker Constituent Phase and Hydration of Cement”, *Japan Cement Association Proceedings of Cement & Concrete*, 50, pp. 8-13.
- [10] Akatsu K., Maeda K. and Ikeda I., (1970) “The Effect of Cr₂O₃ and P₂O₅ on the Strength and Color of Portland Cement Clinker”, *The Cement Association of Japan Review of the 24th General meetings*, pp. 20-23.
- [11] Kwon W-T., Kim Y-H., Chu Y-S., Lee J-K., Kim I-S., and Kim. S-R., (2005) “Effect of P₂O₅ and Chloride on Clinkering Reaction”, *Journal of Materials*, 1, pp. 1-8.
- [12] Caponero J., Tenório J.A.S., (2000) “Laboratory testing of the use of phosphate- coating sludge in cement clinker”, *Resources, Conservation and Recycling*, 29, pp. 169-179.
- [13] Valls S. and Vázquez E. (2000) “Stabilization and solidification of sewage sludges with Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1671-1678.
- [14] Valls S. and Vázquez E., (2000) “Durability study of a sewage sludge-cement-sand system and its environmental impact”, *Waste Management Series*, 1, pp. 151-161.

- [15] Valls S. and Vázquez E., (2001) “Accelerated carbonation of sewage sludge–cement–sand mortars and its environmental impact”, *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1271-1276.
- [16] Matamala J.M., (2000) “Utilització de llots secs per a la fabricació de morters amb ciment Portland”, Tesina de especialidad de ETSECCPB.
- [17] Yagüe A., Valls S. and Vázquez E., (2006) “Valoración addition dry sludge sewage in concrete”, <http://congress.cimne.upc.es/rilem04/admin/Files/FilePaper/p261.pdf>.
- [18] NEN 7345 (1993). Determination of the release of inorganic constituents from construction materials and stabilized waste products, Standard Committee 390 11, Delf (Netherlands). Formerly Draft NEN 5432.
- [19] MIDI (1990) “Identification of bacterial by gas chromatography of celular fatty acids”, Technical note 101, MIDI, Newark, USA.
- [20] European Standard: prEN 12457-2 (2002) “Characterisations of waste –Leaching- Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm”.
- [21] UNE 80243:2002. Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; Método del etilenglicol.
- [22] Wang J., Xue Q., (2010) “Study on Microscopic Characteristics and Analysis Methods of Municipal Sludge”, *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 15, pp. 441-448.
- [23] Karamalidis A.K., Psycharis V., Nicolis I., Pavlidou E., Benazeth S., Voudrias E.A., (2008) “Characterization of stabilized/solidified refinery oily sludge and incinerated refinery sludge with cement using XRD, SEM and EXAFS”, *Journal of Environmental Science and Health - Part a Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43, pp. 1144-1156.
- [24] Smidt E., Lechner P., Schwanninger M., Haberhauer G. and Gerzabek M.H., (2002) “Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy application in waste science ”*Applied Spectroscopy*, 56, pp. 1170–1175.
- [25] Grube M., Lin J.G., Lee P.H. and Kokorevicha S., (2006) “Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy”, *Geoderma*, 130, pp. 324–333.
- [26] Zhu Y., Zhao Y., (2011) “Stabilization process within a sewage sludge landfill determined through both particle size distribution and content of humic substances as well as by FT-IR analysis”, *Waste management research the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association (ISWA)*, 29, pp. 379-385.
- [27] Thipkhunthod,P., Meeyoo, V., Rangsunvigit, P., Kitiyanan, B., Siemanond, K. and Rirksomboon, T., (2006) “Pyrolytic characteristics of sewage sludge”, *Chemosphere*, 64, pp. 955-962.
- [28] Thipkhunthod, P., Meeyoo, V., Rangsunvigit, P. and Rirksomboon, T., (2007) “Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, pp. 78-85.
- [29] Vázquez Moreno T., Blanco Varela M.T., (1981) “Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos con la química del cemento”, *Materiales de Construcción*, 182, pp. 31-44.
- [30] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D.,Scardi P., (1999) “Rietveld refinements guidelines”, *Journal of Applied Crystallography*, 32, pp.36-50.
- [31] De la Torre M.A.G. (2003) "Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld" Tesis Doctoral.

- [32] Nastac D.C., Kääntee U., Liimatainen J., Hupa M., Muntean M., (2007) “Influence of P(V) on the characteristics of calcium silicates and the hydration of clinkers”, *Advances in Cement Research*, 19, pp. 93-100.
- [33] Lichtfouse, E., Berthier. G., Houot, S., Barriuso, E., Bergheaud, V. and Vallaëys, T., (1995) “Stable carbon isotope evidence for the microbial origin of C₁₄-C₁₈ *n*-alkanoic acids in soils”, *Organic Geochemistry*, 23, pp. 849-852
- [34] Ibañez E., Borros S., Comellas L., Gassiot M., (1997) “Determination of B-hydroxy fatty acids in sewage sludge by using selected ion monitoring”, *Journal of Chromatography A*, 775, pp. 287-293.
- [35] Basile F., Voorhees K.J. and Hadfield T.L., (1995) “Microorganism gram-type differentiation based on pyrolysis-mass spectrometry of bacterial fatty acid methyl ester extracts”, *Applied and Environmental Microbiology*, 61, pp. 1534-1539.
- [36] Conrad A., Kontro M., Keinänen M.M., Cadoret A., Faure P., Mansuy-Huault L., Block J.C., (2003) “Fatty acids of lipid fractions in extracellular polymeric substances of activated sludge flocs”, *Lipids*, 38, pp. 1093-1105.
- [37] Miller FM (1981) “La microscopie dans l’évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation”, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux* 731, 4, pp. 212-218.
- [38] Ghose A. and Barnes P., (1980) “Distribution of Minor Elements in Cement Clinkers—Macroscopic and Microscopic Variations” *World Cement Technology*, 11, pp. 441–443.
- [39] Kolovos K.G., Tsivilis S., and Kakali G., (2004) “Study of Clinker Dopped with P and S Compounds”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77, pp. 759–766.
- [40] Lide D.R. (ed.) (2003-2004) “Handbook of Chemistry and Physics”, 84th edition CRC Press, New York, 12, pp. 14-16.
- [41] Halicz L., Nathan Y. and Ben-Dor L., (1984) “The influence of P₂O₅ on clinker reactions”, *Cement and Concrete Research*, 14, pp. 11-18.
- [42] Staněk T. and Sulovský P. (2009) ”The influence of phosphorous pentoxide on the phase composition and formation of Portland clinker”, *Materials Characterization*, 60, pp. 749-755.
- [43] Taylor H.F.W., (1997) “Cement Chemistry”, Tomas Telford Edition, London, 459 pp.
- [44] Nurse R.W., (1952) “The Effect of Phosphate on the Constitution and Hardening of Portland Cement”, *Journal of Applied Chemistry*, 2, pp. 708–716.
- [45] Maki I. (1986) “Relationship of processing parameters to clinker properties; influence of minor componentes”, 8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Río de Janeiro, 1, pp. 35-47.
- [46] Kolovos K., Tsivilis S., Kakali G. (2005) “SEM examination of clinkers containing foreign elements”, *Cement and Concrete Composites*, 27, pp. 163-170.
- [47] Maki I. and K. Goto (1982) “Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker”, *Cement and Concrete Research*, 12, pp. 301-308.
- [48] Kolovos K., Tsivilis S. and Kakali G., (2002) “The Effect of Foreign Ions on the Reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system. Part II: Cations”, *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 463–469.

Capítulo 7

LODOS DE EDAR CON ÓXIDO CÁLCICO (PRODUCTO NEUTRAL)

7. LODOS DE EDAR CON CaO (PRODUCTO NEUTRAL)

7.1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento y la eliminación de los lodos de las aguas residuales es un problema medioambiental, de elevado coste y en aumento, ya que cada año se produce mayor volumen, se crean nuevas plantas de tratamiento de aguas residuales y las normas de calidad ambiental son más estrictas. En el año 2005 la producción total de lodos de aguas residuales para los EE.UU. y los países de la Unión Europea fué de 17 Millones de toneladas de materia seca (7 MT en EE.UU. +10MT en la Unión Europea) [1]. En España, en el año 2006, se produjeron 1,06 MT de fangos secos de EDAR [2], es decir, alrededor de un 10% de la generación total en Europa. Las principales vías de eliminación de estos lodos de depuradora son la agricultura y los vertederos y una pequeña cantidad son incinerados.

La aplicación agrícola esta limitada por las restricciones derivadas de la composición de los lodos, esencialmente su contenido en metales y microorganismos resistentes y por el poco espacio disponible previsto en los vertederos y la dificultad que existe para las nuevas aperturas.

La incineración es otra opción, pero debido a su elevado coste, sólo es rentable para las ciudades con más de un millón de habitantes. En general, las comunidades de los alrededores no están de acuerdo, debido a la preocupación sobre las emisiones de los gases, y es difícil obtener los permisos para construir nuevas incineradoras. Para poder ser autorizadas por los organismos de gestión de residuos, la incineración debe ser autotérmica, es decir, la deshidratación mecánica y térmica a baja temperatura de los lodos tiene que realizarse sin utilizar un combustible secundario.

Por otra parte la valorización térmica de los lodos EDAR en hornos de cemento, una vez que están secos, es una alternativa industrial con éxito [3-6] y en la actualidad se está explorando la viabilidad del secado del fango en la propia fábrica, aprovechando el calor residual de la fabricación de cemento [7-9]. En este marco general, cobra importancia la alternativa de estabilización de fangos de tratamiento de aguas residuales mediante agentes alcalinos y la utilización del producto obtenido como materia prima para la producción de cemento.

El proceso de inertización utilizado consiste en la adición de óxido cálcico (CaO) al fango de depuradora lo que permite la obtención de un producto seco y con una cantidad muy reducida de materia orgánica. Con la adición al fango de una cantidad suficiente ($\approx 20-30$ % en peso) de CaO y su mezcla íntima con el mismo, se provocan las reacciones de hidratación del CaO y de degradación de la materia orgánica. Ambos procesos son exotérmicos y permiten la evaporación de parte del agua presente en los fangos [10,11].

La utilización de CaO para el tratamiento de fangos, es un método habitualmente referenciado [12-16]. Sin embargo su uso está limitado al tratamiento de los lodos como estabilizador en pequeñas aplicaciones.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el producto obtenido tras la aplicación de un nuevo procedimiento de gestión de los lodos EDAR mediante su tratamiento con CaO y su valorización como materia prima en la elaboración de crudos de cemento Portland.

El proceso de estabilización con cal (denominado sistema Alximix) [17] se desarrolló en una planta piloto a escala industrial con un tratamiento de 6 t/día. El resultado de las reacciones químicas y de la evaporación del agua producida en la mezcla de los lodos de aguas residuales con cal, da lugar a un producto seco en forma de polvo (en adelante denominado Neutral) que puede ser fácilmente manipulado y por tanto apto para su uso como materia prima en la fabricación de cemento.

Se utilizaron para los ensayos de estabilización con cal ≈ 251 toneladas de lodos de aguas residuales de la planta de tratamiento de aguas del Besós (Barcelona) y se transformaron en 128 toneladas de neutral, de las cuales, 76 toneladas fueron hidróxido cálcico y las 52 toneladas restantes fueron residuos del lodo. La cantidad de CaO que se agregó a los lodos fue ≈ 23 %, pero dependiendo de las variaciones diarias en el contenido de humedad de los lodos residuales de entrada, la cantidad de CaO añadido puede ser del 20-30 %. Al mezclar el lodo con la cal aumenta la temperatura, favoreciendo así la evaporación del agua de los lodos.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL LODO DE EDAR CON CaO (PRODUCTO NEUTRAL)

Se realizó el trabajo de caracterización de Neutral sobre 10 muestras tomadas de la planta de Vacarisses (Barcelona) y se caracterizó la cal utilizada en dicha planta para tratar los lodos de EDAR de Besós (Barcelona).

El análisis químico del Neutral se realizó por fluorescencia de rayos X y la pérdida por calcinación a 1000° C en una mufla de laboratorio.

Se ha analizado la composición de la materia orgánica del Neutral mediante termoquemólisis, que implica metilación y degradación térmica simultáneas, siguiendo la metodología del apartado 3.2.2.

La caracterización mineralógica de las muestras de Neutral, se realizó a través de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía IR (FTIR).

El comportamiento térmico del Neutral se estudió por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), siendo la velocidad de calentamiento 10°C/min , la máxima temperatura 1000°C y las atmósferas de N_2 y de aire.

La caracterización física se llevó a cabo mediante un estudio granulométrico por difracción de rayos láser y un estudio del peso específico de las muestras de producto neutral de acuerdo a la norma UNE 80103:1986 [18].

El estudio de la estabilidad del Neutral frente a la meteorización se realizó sobre porciones de muestra mantenidas en condiciones controladas de temperatura (21°C) y humedad relativa (99 %) durante diferentes períodos de tiempo. A cada edad seleccionada se tomó una porción y se determinó su pérdida de peso a 550 y 1000°C , lo que permitió conocer su contenido en CaCO_3 .

Una muestra de Neutral se introdujo en una cámara en la que se suministraba aire de forma continua, simulando carbonatación natural, hasta la total transformación de la portlandita en CaCO_3 , determinada por FTIR. A tiempos determinados, se extrajo una porción del Neutral y sobre los mismos se realizó un ensayo de ATD/TG. Las condiciones de trabajo en el ATD/TG fueron (de 25 a 1000°C), a 10°C/min en atmósfera de N_2 . Sobre la muestra sometida a carbonatación 28 días se realizó el ensayo de ATD/TG en atmósfera de aire.

7.2.2. PRODUCTO NEUTRAL COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

Para valorar el uso del producto Neutral como materia prima en la elaboración de crudos de cemento Pórtland se hizo un estudio comparativo de la aptitud a la cocción de cinco crudos de cemento, uno de ellos (crudo de referencia), elaborado con materias primas industriales (caliza, arcilla y arena), y los otros cuatro crudos (crudo Neutral) elaborados con las mismas materias primas pero utilizando el Neutral en sustitución de la caliza. El Fe_2O_3 usado en ambos casos fue un reactivo químico de laboratorio. La metodología utilizada fue la descrita en el apartado 3.3.2. Los crudos se diseñaron con los mismos módulos silícicos ($M_S = 2,25\text{-}2,30$) y de fundentes ($M_F = 1,50\text{-}1,54$) e igual grado de saturación de cal ($\text{LSF} = 103,32$) [19].

Las muestras se clinkerizaron con una rampa de calentamiento que pretendía simular a la industrial facilitada por cementos Molins representada en la **Figura 1**, pero los crudos no alcanzaron la temperatura de 1500°C que estaba programada sino 1440°C (**Figura 2**).

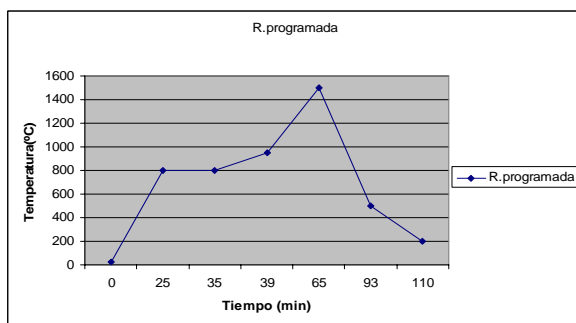


Figura 1. Rampa programada

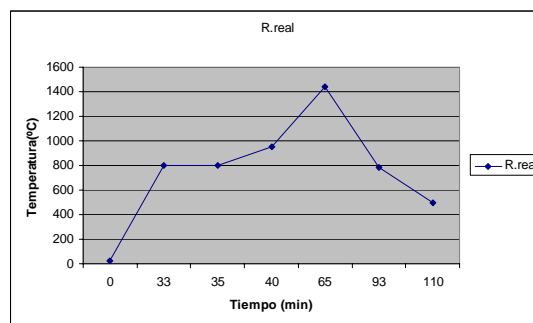


Figura 2. Rampa real

Los clínkeres así obtenidos se molieron a tamaño inferior a 63 μm , se determinó el contenido en cal libre de acuerdo a la Norma UNE 80243:2002 [20] y se caracterizaron mineralógicamente por FTIR y por difracción de rayos X. Los silicatos cálcicos se disolvieron en una solución de ácido salicílico y metanol [21, 22] y el residuo se estudió por DRX y FTIR para completar la caracterización de las fases minoritarias del clínker. Porciones de los clínkeres se embutieron en resina, se cortaron, se pulieron y se estudiaron por microscopía óptica de luz reflejada.

7.2.3. PRUEBA INDUSTRIAL DE LODOS DE EDAR TRATADOS CON CAL

Una vez comprobada la validez a nivel de laboratorio de los lodos EDAR como materia prima para la elaboración de un clínker se procedió a realizar una prueba industrial. (ANEXO 7.2).

7.3. RESULTADOS

7.3.1. CARACTERIZACIÓN

7.3.1.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PRODUCTO NEUTRAL

En la **Tabla 1** se muestra el análisis químico del producto Neutral. El componente mayoritario es, como cabía esperar, el CaO, y la pérdida por calcinación a 1000° C es próxima al 42 %.

Tabla 1. Análisis químico del producto Neutral expresado en óxidos. Análisis elemental realizado por FRX (% peso).

N: Neutral

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	MnO	ZnO	SrO	PC*
N.	5,21	1,93	0,42	49,25	0,46	0,40	0,01	0,01	0,06	0,16	0,026	0,004	0,084	0,015	41,85

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

7.3.1.2. ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA

El cromatograma de ión total del producto neutral (**Figura 3**) presenta picos de alcanos y alquenos pero sobre todo ácidos grasos en el rango C₂-C₂₆. Los ácidos grasos aparecen como sus derivados metilados y se asignarían a la presencia de estos mismos en la muestra. La presencia de alcanos y alquenos puede deberse a una degradación térmica de los propios ácidos grasos, dado la elevada temperatura de análisis, que descarboxila el ácido graso, produciendo los alcanos y alquenos correspondientes con un átomo de carbono menos.

La saponificación produce un cromatograma donde se observan y separan perfectamente los ácidos grasos (**Figura 3**).

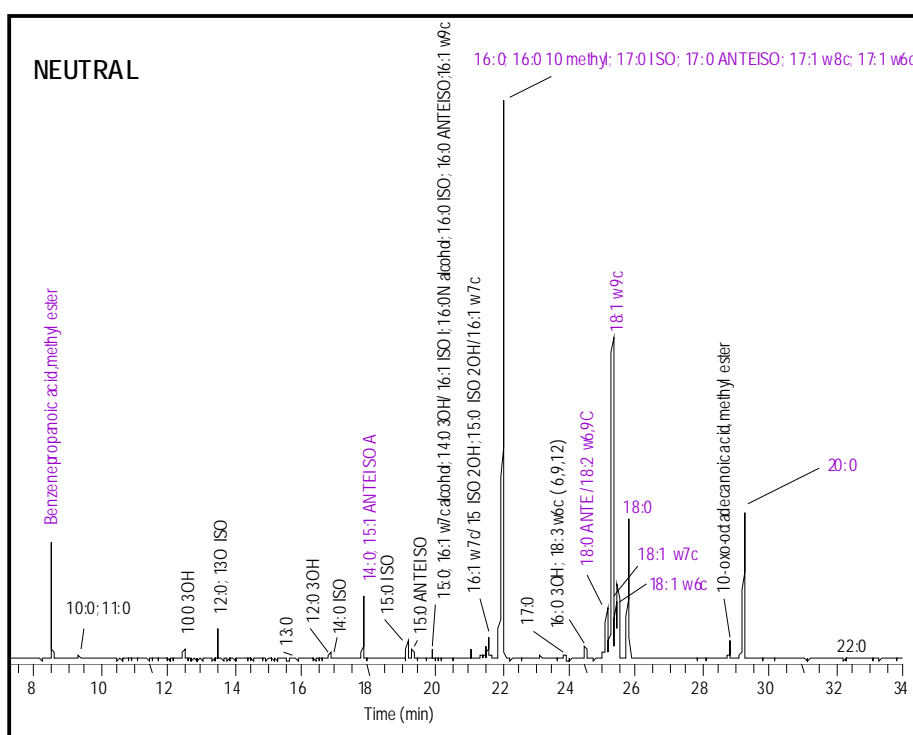


Figura 3. Cromatograma de la saponificación e identificación de los compuestos del producto Neutral.

7.3.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Todas las muestras de producto neutral estudiadas presentan un diagrama de DRX similar. Las fases cristalinas identificadas en los difractogramas son: portlandita [Ca(OH)₂] (mayoritaria) y calcita [CaCO₃], en mucha menor proporción, también hay un poco de anhidrita [CaSO₄] y cuarzo [SiO₂] (**Figura 4**).

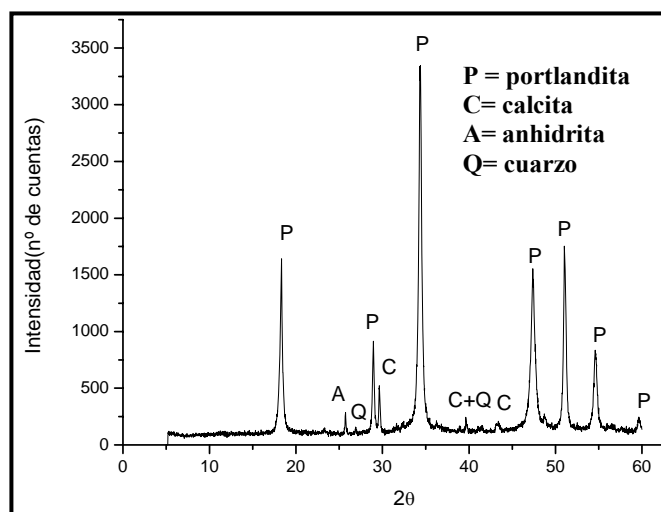


Figura 4. Difractograma de la muestra de producto neutral.

El espectro FTIR de la muestra de Neutral (**Figura 5**), presenta bandas de absorción en la zona de $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ debidas a vibraciones de tensión de enlaces O-H. La banda aguda a 3642 cm^{-1} es debida a vibraciones ν_1 O-H de los grupos hidroxilos de la portlandita, y la ancha de 3436 cm^{-1} a las mismas vibraciones de los enlaces O-H en la molécula de agua. La vibración de deformación H-O-H del agua aparece a 1625 cm^{-1} . Aparecen las bandas de vibración de los grupos C-O presentes en la calcita a las frecuencias de 1430 cm^{-1} (tensión asimétrica ν_3), 876 cm^{-1} (deformación fuera del plano ν_2) y 712 cm^{-1} (deformación en el plano ν_4). La banda en 1158 cm^{-1} es debida a vibraciones de tensión de los enlaces Si-O del cuarzo.

En la zona de vibración de tensión de enlaces Si-O de silicatos o Si-O-Al de silicoaluminatos aparecen dos bandas pequeñas a 1010 y 923 cm^{-1} , debidas a minerales amorfos o en proporciones inferiores al límite de detección de DRX. La banda de 1116 cm^{-1} se asigna a vibraciones de tensión ν_3 de los enlaces S-O de la anhidrita y las bandas a 2922 y 2852 cm^{-1} se asignan a la materia orgánica, junto con una pequeña banda a 1796 cm^{-1} , que se atribuyen a los grupos alifáticos de metileno de las grasas y los lípidos y a grupos C=O de ácidos carboxílicos, respectivamente [23, 24], presentes en los lodos de depuradora.

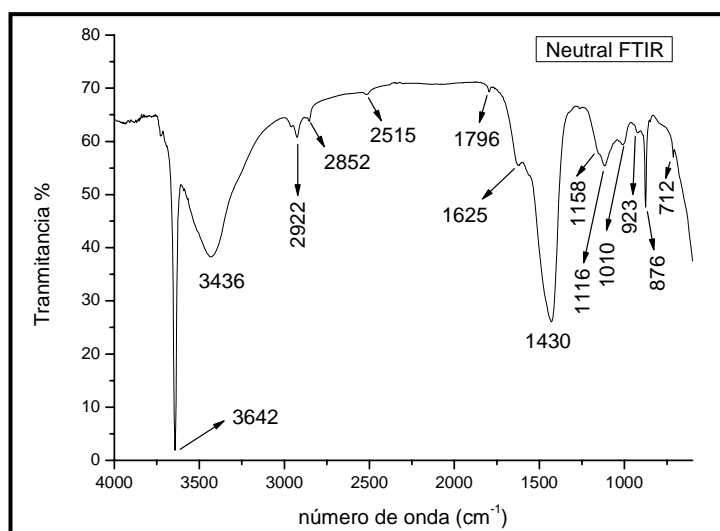


Figura 5. Espectro FTIR de la muestra de producto Neutral.

7.3.1.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

En el ATD de la muestra Neutral realizado en atmósfera de N_2 (**Figura 6**), aparece una señal endotérmica entre $22^\circ C$ y $110^\circ C$ debida a la pérdida de humedad y otra señal bastante intensa, también endotérmica, a $436^\circ C$ debida a la descomposición térmica de parte de la materia orgánica y de la Portlandita; las 2 señales menos intensas a $647^\circ C$ y $687^\circ C$, también endotérmicas, son debidas a la descomposición térmica del $CaCO_3$.

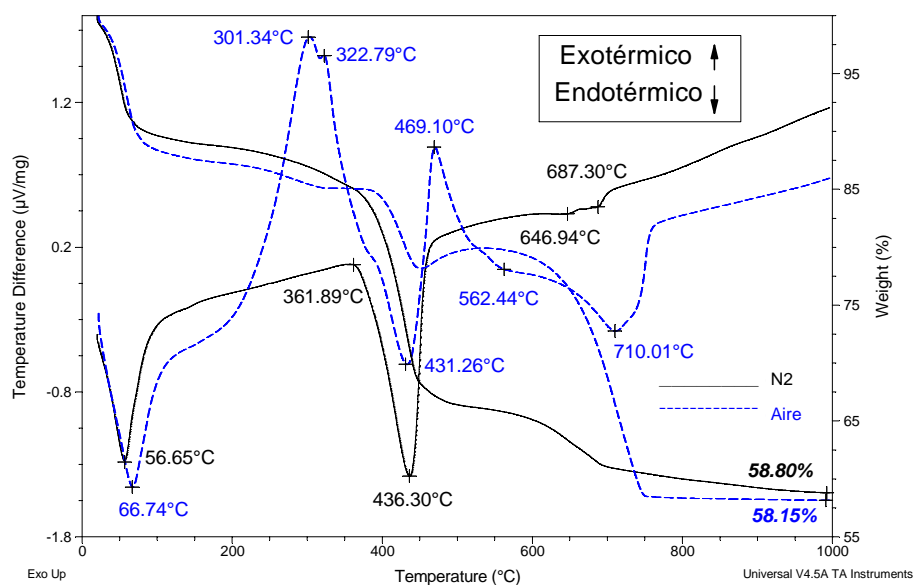


Figura 6. ATD/TG del producto Neutral en atmósferas de N_2 (línea negra) y aire (línea azul).

A su vez, en la curva TG se observan pérdidas entre 111° C y 337° C aproximadamente, que se interpretan como debidas a la descomposición térmica de la materia orgánica presente en la muestra.

Con el fin de comprobar la naturaleza de estas señales se hicieron los ensayos en aire en los que se observa que la muestra experimenta dos procesos adicionales, *combustión de la materia orgánica y carbonatación de la portlandita*, que no ocurren en el ensayo realizado en atmósfera de N₂. La combustión de la materia orgánica es claramente observable en la curva del ATD por el fuerte pico exotérmico de máximos hacia 301° C y 323° C, ausente en el termograma realizado en atmósfera de N₂. También aparece una segunda señal exotérmica a 469° C que se solapa con el pico endotérmico de deshidroxilación de la portlandita (431° C), y que podría ser indicativo de la carbonatación de la muestra, o bien de una nueva combustión. La carbonatación en esta zona se demuestra por la diferente amplitud de la señal de pérdida de peso en el rango en que lo hace la calcita en los termogramas hechos con aire (21,73 %) y con N₂ (7,37 %) (**Tabla 2**) y por el incremento de masa observado en el TG entre 470 y 550° C. Las señales endotérmicas que aparecen a 431° C y 710° C son debidas a pérdida de OH⁻ de la Portlandita y pérdida de carbonatos de calcita, respectivamente.

Tabla 2. Pérdida de masa del producto neutral en aire y nitrógeno.

TG (%)		Temperatura (°C)	Neutral 10(10)
Aire	N ₂		pérdidas
11,85	10,52	22-110	Agua
3,06	3,61	110-337	Materia orgánica
5,21	19,68	337-520	OH ⁻ en portlandita y materia orgánica
21,73	7,37	520-983	CO ₂ de carbonatos

La pérdida de masa entre 110° C y 337° C fue muy similar, independientemente de que se analizara la muestra en N₂ o en aire, y se debe a la descomposición térmica de la materia orgánica.

Para determinar la cantidad de portlandita en el Neutral no se pueden utilizar los datos de TG, puesto que en el experimento en atmósfera de N₂, en el mismo rango de temperaturas, se deshidroxila la portlandita y se descompone una parte de la materia orgánica y en el caso del experimento en atmósfera de aire parte de la portlandita se carbonata. Sin embargo, el contenido en CaCO₃ se puede determinar a partir del dato de pérdida de CO₂ debido a carbonatos, obtenido en el ensayo TG realizado en atmósfera de N₂.

Para determinar la cantidad de portlandita en el Neutral original y poder también diferenciar la materia orgánica se procedió a exponer el neutral a carbonatación natural hasta total transformación de la portlandita en carbonato de calcio (28 días). La comprobación de la ausencia de portlandita se realizó a través de FTIR (**Figura 7**). Al comparar los FTIR del neutral original y el carbonatado (**Figuras 5 y 7**), se comprueba que en este último no hay trazas de la banda de vibración de tensión de los enlaces O-H de la portlandita (3642 cm^{-1}) y que ha aumentado de modo muy acusado la intensidad de las bandas características de la calcita (1425 , 873 y 713 cm^{-1}). Esta muestra se analizó también por DSC/ TG en atmósfera de aire (**Figura 8**).

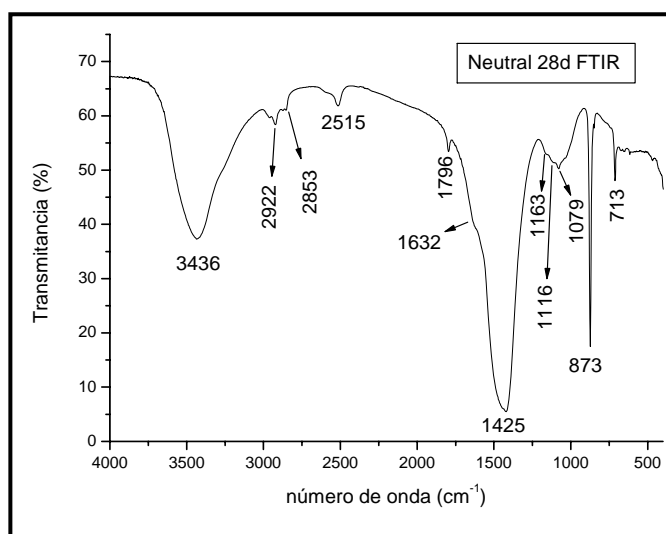


Figura 7. Espectro FTIR de las muestra de neutral a los 28 días en corriente de aire.

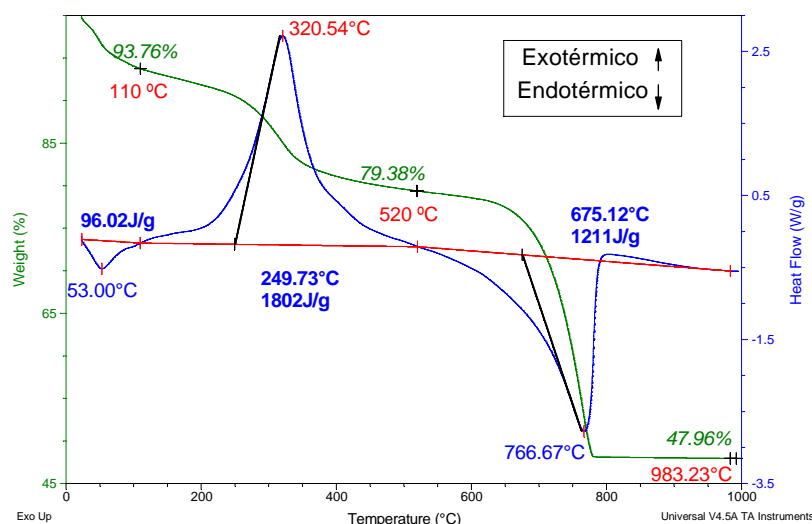


Figura 8. Termograma DSC/TG del producto neutral a los 28 días en corriente de aire.

En el DSC de la muestra Neutral tras los 28 días de carbonatación (**Figura 8**), aparecen dos señales endotérmicas, a 53° C debida a la pérdida de humedad y a 766° C debida a la descomposición térmica del CaCO_3 . También aparece una señal exotérmica muy intensa a 320° C debida a la combustión de la materia orgánica y no hay ninguna señal endotérmica de deshidroxilación de la portlandita.

En la **Tabla 3** se muestran los datos de pérdidas de masa del producto neutral a los 28 días en aire.

Tabla 3. Datos del ensayo de DSC/TG del Neutral a los 28 días de carbonatación al aire.

T (° C)	TG (%)	Entalpía (J/g)	Pérdidas
22-110° C	6,24	96	Agua
110-520° C	14,38	1802	Mat. orgánica
520-983° C	31,42	1211	CO ₂ de carbonatos
Total	52,04	3109	Pérdida total
	47,96		Residuo calcinado

Haciendo los cálculos correspondientes **ANEXO 7.1 (Tabla 4)** se obtiene la composición mineralógica de las muestras de Neutral inicial y carbonatada al aire.

Tabla 4. Composición mineralógica del Neutral original y carbonatado a los 28 días al aire.

	Neutral carbonatado (%)	Neutral original (%)
CaO	39,99	48,48
Residuo calcinado	47,96	58,15
Composición Mineralógica	Neutral carbonatado (%)	Neutral original (%)
H ₂ O + Mat. Orgánica	20,62	21,91
Mat. Inorgánica	7,97	9,66
Portlandita	----	51,7
CaCO ₃	71,40	16,75

7.3.1.5. ESTABILIDAD DEL PRODUCTO NEUTRAL FRENTE AL CO₂

En la **Figura 9** se muestra el dispositivo utilizado en el ensayo de estabilidad del Neutral frente al CO₂ atmosférico. La bandeja mostrada en dicha figura se rellenó de Neutral y se mantuvo en la cámara de acuerdo con lo descrito en el apartado 7.2.

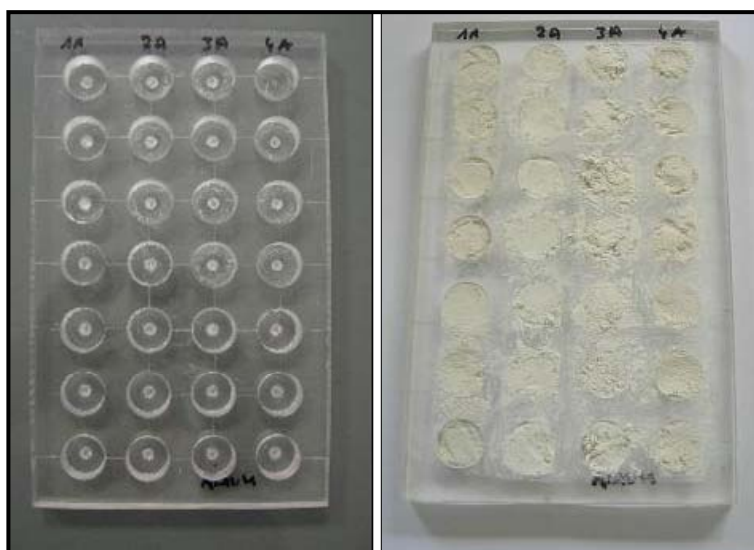


Figura 9. Bandeja utilizada para estudiar la estabilidad frente a la carbonatación del producto Neutral (Izda: bandeja vacía; dcha: bandeja rellena con Neutral).

En la **Figura 10** se representa el contenido en CO_2 presente en la muestra (diferencia entre la pérdida por calcinación a 550 y 1000°C , dividido entre el peso de muestra inicial y multiplicado por 100) de las muestras (1A, 2A, 3A y 4A) en función del tiempo de ensayo. Se observa una gran reproducibilidad del ensayo, pues las diferencias entre las cuatro muestras son pequeñas.

Se muestra una elevada carbonatación ya a primeras horas (aproximadamente del 10%) y a partir de 240 horas es aproximadamente constante (40%).

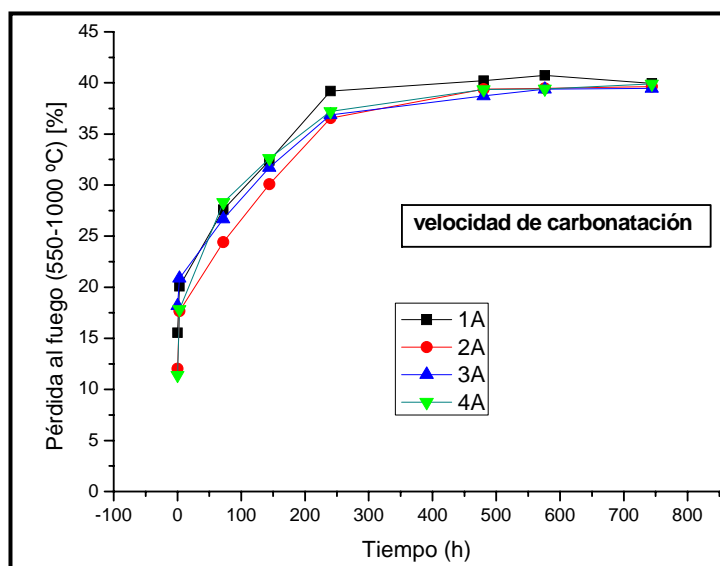


Figura 10. Contenido en CO_2 de las muestras de Neutral en función del tiempo.

7.3.1.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

7.3.1.6.1. Curvas granulométricas

En la **Figura 11** se muestran las curvas granulométricas y la distribución del tamaño de partícula de las muestras de producto neutral y de la cal y en **Tabla 5** se presentan el diámetro de partícula y su densidad de distribución. La muestra de Neutral tiene un pequeño tamaño de partícula y el 90 % de las partículas tienen un diámetro inferior a 40 μm , lo que la hace muy adecuada para ser utilizada como materia prima en la fabricación de cemento.

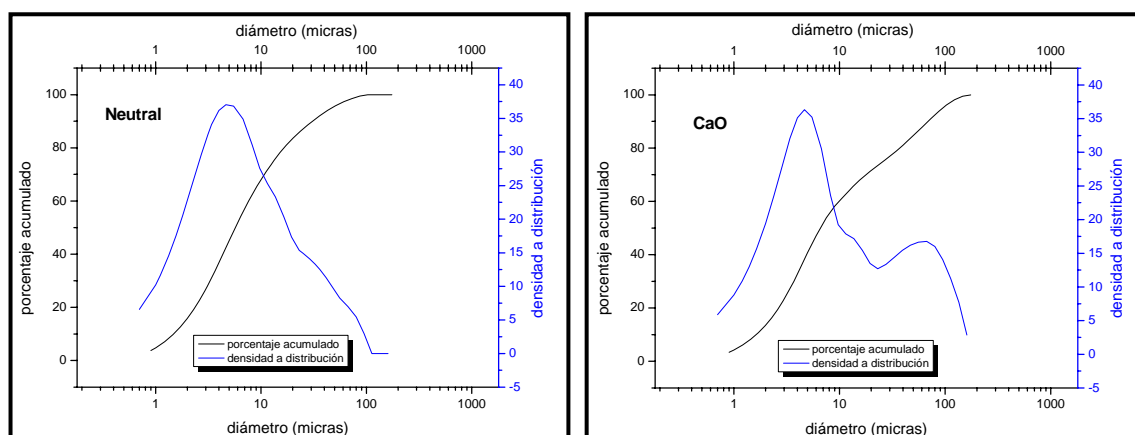


Figura 11. Curvas granulométricas y distribución del tamaño de partícula del producto neutral (izquierda) y de la cal (derecha).

Tabla 5. Muestras de producto Neutral y de Cal. Diámetro de partícula a los que es inferior el 10 %, 50 % y 90 % de la masa de las muestras.

Muestras D(μm)	10% de las partículas	50% de las partículas	90% de las partículas
Neutral	<1,48	<5,75	<30,94
Cal	<1,63	<6,64	<69,10

D=diámetro

La cal utilizada en el tratamiento de los lodos tiene una distribución de partícula trimodal; su tamaño medio de partícula es similar al de las muestras de Neutral siendo el 23 % de las partículas superior a 30 μm y el 19 % de partículas mayor de 40 μm .

Así pues, en el tratamiento de los lodos para la obtención de producto Neutral se produce una disolución del CaO con precipitación de la portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ y consecuencia de ello es el refinamiento del tamaño de partícula.

7.3.1.6.2. Peso específico

En la **Tabla 6** se muestra el peso específico de las muestras de producto Neutral y Cal. El CaO presenta un peso específico superior al del neutral.

Tabla 6. Peso específico de las muestras de neutral y Cal

Muestras	Peso específico (g/cm ³)
Neutral	2,206
CaO	3,048

7.3.2. PRODUCTO NEUTRAL COMO MATERIA PRIMA EN LA FABRICACIÓN DE CLÍNKER

A fin de comparar la aptitud a la cocción del producto Neutral con la de la caliza (materia prima industrial), se dosificaron dos crudos que contuvieran exclusivamente producto Neutral ó caliza como principal aportador de óxido de Ca.

La dosificación del crudo elaborado con Neutral fue: Arcilla (35,65 %), Neutral (63,95 %) y Fe₂O₃ (0,39 %), mientras que la dosificación del crudo con caliza fue: Caliza (81,24 %), Arcilla (13,28%), Arena (4,5 %) y Fe₂O₃ (1,02 %). Ambos crudos con la misma composición química (módulo silícico Ms = 2,25, factor de saturación de cal LSF = 103,32 y módulo de fundentes Mf = 1,54).

El análisis químico de la caliza, la arcilla, la arena y el óxido de Fe se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Análisis Químicos de las materias primas (FRX) (% en peso).

1: Arcilla; 2: Caliza; 3: Arena; 4: Fe₂O₃

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	PC*
1	37,10	10,60	4,23	18,70	4,25	1,09	0,23	2,39	0,46	0,05	0,11	20,60
2	5,00	2,40	0,74	50,00	0,63	0,10	0,03	0,44	0,11	0,01	0,03	40,70
3	88,60	2,90	2,67	2,20	0,14	<0,01	0,03	0,39	0,19	0,05	0,09	2,61
4	0,00	0,00	96,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,32	0,45	0,5

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

Así pues, el Neutral sustituye totalmente a la caliza y a la arena en el crudo, que a su vez contiene mucha mayor proporción de arcilla que el elaborado con caliza. La mayor diferencia composicional de estos crudos con el industrial de caliza, es el contenido en MgO, menor en este último (por FRX % MgO crudo de caliza = 1,12 y crudo con Neutral según dosificación % MgO = 2,07).

En la **Tabla 8** se muestran los valores de CaO libre [20] de los clínkeres, obtenidos tras el tratamiento térmico a 1400°, 1450° y 1500° C durante 30 minutos y del clínker obtenido tras el tratamiento térmico de la rampa real (1440° C), de un crudo elaborado con Neutral y otro con caliza, ambos de igual composición química.

Tabla 8. Valores de CaO libre de los clínkeres (% en peso).

CaO libre	1400°C	1450°C	1500°C	Rampa (1440°C)
<i>Clinker neutral</i>	1,77	1,58	0,82	2,85
<i>Clinker con caliza</i>	5,38	4,88	3,45	7,80

Las cales libres de los clínkeres obtenidos con tratamientos estáticos de los crudos disminuyen al aumentar la temperatura y son siempre menores que la obtenida cuando el tratamiento térmico fue dinámico. Los clínkeres con neutral sometidos al tratamiento térmico dinámico presentan menos cal libre que el clínker elaborado en las mismas condiciones a partir del crudo industrial (crudo con caliza).

En el espectro FTIR de los clínkeres con neutral (**Figura 12**) se observa una banda de poca intensidad hacia 3642 cm^{-1} que es debida a vibraciones ν_1 O-H de los grupos hidroxilos de la portlandita y que es ligeramente superior en el clínker sometido a tratamiento dinámico y de menor intensidad en el clínker calentado a 1500°C . En el espectro se observa una banda ancha de vibración de tensión de los OH a 3437 cm^{-1} y otra de deformación H-O-H hacia 1635 cm^{-1} del agua. La banda más intensa aparece en la zona de vibración de tensión Si-O de los silicatos, siendo una banda ancha con máximo hacia 920 cm^{-1} , que se asigna tanto a alita como a belita. Asimismo se observan dos hombros pequeños a 875 cm^{-1} y a 842 cm^{-1} característicos de la alita y la belita, respectivamente. En el clínker de rampa se observa una señal ancha con máximo a 1000 cm^{-1} que aparece como hombro en el resto de los clínkeres y que se debe a belita. Los clínkeres presentan además una banda aguda de intensidad media a 1114 cm^{-1} , que se asigna a vibraciones de tensión ν_3 de los enlaces S-O de grupos sulfatos y otra banda de deformación ν_4 O-S-O a 617 cm^{-1} (más intensa en los clínkeres de rampa (1440°C)) debida a sulfatos probablemente de K_2SO_4 ó aftitalita ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$).

Adicionalmente aparece una señal a 745 cm^{-1} característica de vibraciones Al-O de ferritos y aluminato tricálcico. La banda a 521 cm^{-1} es característica de los dos silicatos cálcicos y la de 464 cm^{-1} es característica de las vibraciones Al-O del C_3A .

Las señales debidas a grupos carbonatos (CaCO_3) son pequeñas y aparecen como bandas anchas a 1429 y 714 cm^{-1} .

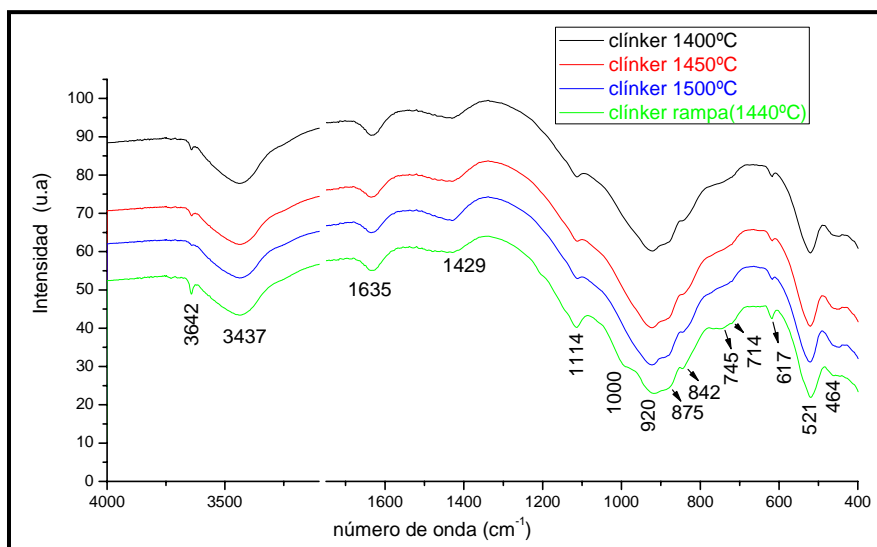


Figura 12. Espectro FTIR de los clínteres con neutral a diferentes temperaturas.

El análisis por difracción de rayos X de los clínteres elaborados con Neutral (**Figura 13**), muestra la presencia de alita, belita, cal [CaO], brownmillerita [C₄AF], aluminato tricálcico [C₃A] y aftitalita [S]. En el clínter rampa y calentado a 1400° C la señal de CaO es mayor que en los clínteres a 1450° C y 1500° C.

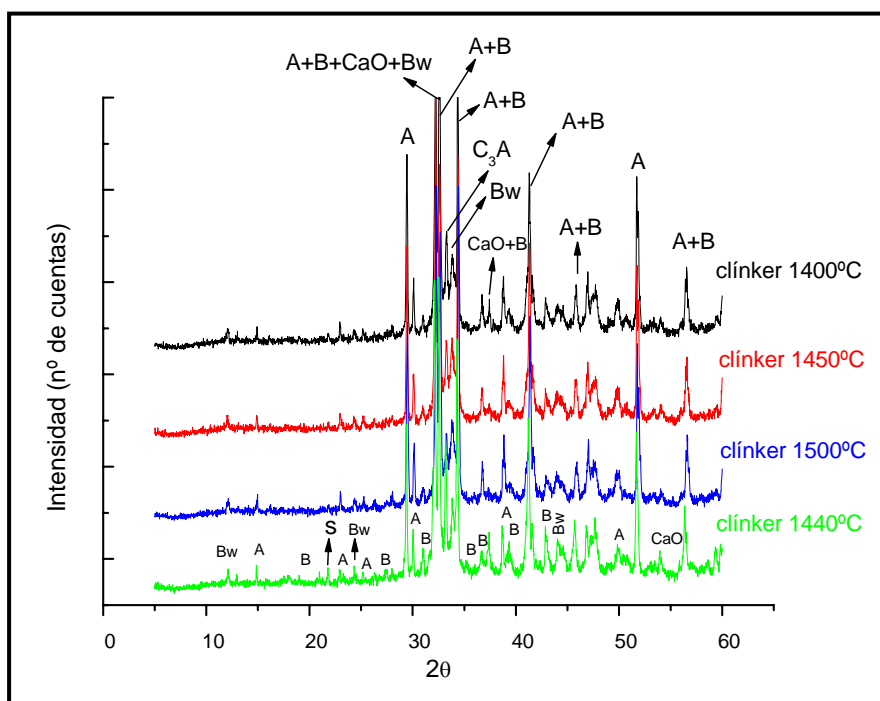


Figura 13. DRX de los clínteres con neutral a distintas temperaturas. A=alita; B=belita; Bw=brownmillerita; CaO= óxido de calcio; C₃A=aluminato tricálcico; S= aftitalita.

Los resultados obtenidos por DRX y FTIR muestran una composición mineralógica adecuada de los cuatro clínkeres obtenidos, en cuanto a sus fases mayoritarias, para ser utilizados como sustitutos de un clínker tradicional.

Se realizó el análisis cuantitativo por DRX aplicando el método de Rietveld a cuatro de las muestras, 2 con neutral y 2 con caliza, y se observa (**Figura 14**) que las muestras se han meteorizado ya que las reflexiones debidas a CaO ($2\theta=37,26^\circ$; $2\theta=67,48^\circ$; $2\theta=53,94^\circ$) son de pequeña intensidad y aparecen las reflexiones correspondientes a la portlandita ($2\theta=17,94^\circ$; $2\theta=50,91^\circ$).

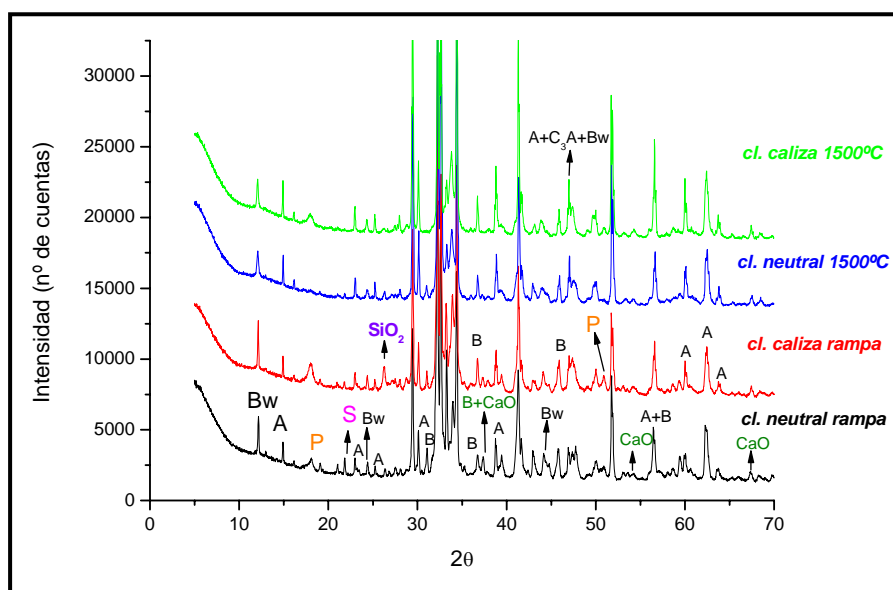


Figura 14. DRX de los clínkeres con rampa (1440° C) y a 1500° C de neutral y caliza.

A=alita; B=Belita; Bw=Brownmillerita; **CaO**= óxido de calcio; C_3A =aluminato tricálcico; **P** = portlandita; **S**= aftitalita y **SiO₂**.

El análisis DRX cuantitativo de fases de las muestras clinkerizadas a 1500° C (**Tabla 9**) indica que tanto el clínker con neutral como con caliza, presentan un alto contenido en alita. Las fases aluminato y ferrito son superiores en el clínker neutral razón por la cual probablemente presentaba menos cal libre. Las muestras clinkerizadas con rampa (1440° C) presentan un alto contenido en belita tanto el clínker con neutral como con caliza (clínker referencia). Las fases aluminato y ferrito son superiores en el clínker con caliza (referencia) al igual que es mayor la cantidad de alita.

Tabla 9. Análisis cuantitativo de fases de los clínkeres obtenidos a 1500° C y con rampa, a partir de DRX.

Fases Identificadas	% Clinker con caliza 1500°C	% Clínker Neutral 1500° C	% Clinker con caliza rampa	% Clínker Neutral rampa	Fichas JCPDS
$C_3S/\% a$	72,8(1)	68,0(2)	50,6(2)	47,1(2)	13-0272
$B-C_2S/\%$	5,3(4)	8,9(4)	18,8(3)	30,4(3)	33-0302
$C_3A/\% b$	5,0(2)	6,8(3)	8,1(2)	7,0(9)	32-0150
$C_4AF/\% b$	14,8(3)	16,1(2)	13,9(2)	11,9(2)	30-0226
$CaO/\%$	0,3(0)	0,1(0)	0,6(1)	0,1(0)	37-1497
Portlandita/%	1,7(1)	-----	6,1(2)	2,4(1)	87-0674
Aftital. ($Na K_3 (SO_4)_2$)/% c	-----	-----	-----	1,1(1)	74-1742
$SiO_2/\%$	-----	-----	1,9(0)	-----	75-1522
Relación (C_3S/ C_2S)	13,7	7,6	2,7	1,5	

a: monoclinico; b: ortorrómbico; c: hexagonal.

En la **Tabla 10** se muestra el factor de desacuerdo final [25], R_{wp} , para las cuatro muestras, siendo valores aceptables ya que son bajos (menores de 11 %) [26].

Tabla 10. Factor de desacuerdo (R_{wp}) de los clínkeres.

	Clinker con caliza 1500°C	Clínker Neutral 1500° C	Clinker con caliza rampa	Clínker Neutral rampa
Factor de desacuerdo (R_{wp})	7,1 %	8,3 %	5,2 %	5,7 %

Puesto que por FTIR y DRX se detectó la presencia de una fase sulfato que podría ser K_2SO_4 ó aftitalita ($NaK_3(SO_4)_2$) se procedió a caracterizar dicha fase para lo cual se realizó la disolución de las fases mayoritarias (silicatos) con el procedimiento de Takashima y estudiar el residuo por DRX y FTIR sobre uno de los clínkeres.

En el espectro FTIR del residuo después del ataque del clínker de neutral con rampa (**Figura 15**), se observa una banda ancha de vibración de tensión de los OH a 3426 cm^{-1} del agua. El clínker tiene una banda de intensidad aguda a 1196 cm^{-1} y tres bandas a 1139 cm^{-1} , 1123 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} que corresponden a las bandas de vibración de tensión ν_3 S-O de sulfatos, que junto con las 3 bandas a 659 cm^{-1} , 644 cm^{-1} y 602 cm^{-1} de deformación ν_4 O-S-O indican la presencia de singenita ($K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$) en la muestra [27, 28]. También aparece una señal a 745 cm^{-1} característica de vibraciones Al-O de ferritos y aluminato tricálcico y las bandas a 850, 808 y 464 cm^{-1} son características de las vibraciones Al-O del C_3A . Es interesante destacar la presencia de una banda pequeña a 617 cm^{-1} y otra ancha a $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ que podría indicar la presencia de aftitalita.

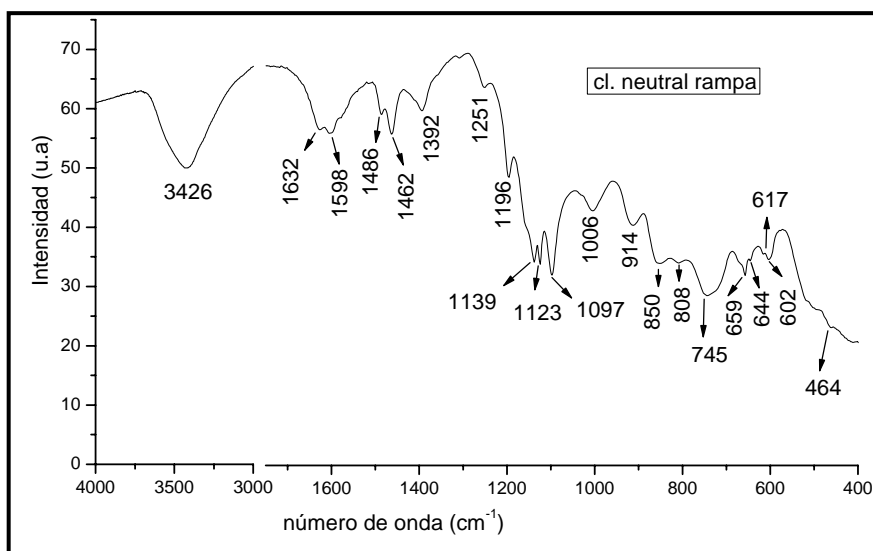


Figura 15. Espectro FTIR del clinker neutral rampa realizado con el método Takashima.

El análisis por difracción de rayos X del clinker neutral con rampa (1440° C) atacado por el método de Takashima [21] (**Figura 16**), muestra la presencia de las fases no solubilizadas (brownmillerita [C_4AF] y aluminato tricálcico [C_3A]). Asimismo se observa la presencia de sulfatos tipo (aftitalita ($NaK_3(SO_4)_2$), pero no se observa la singenita que aparecía en FTIR. Esto nos puede indicar la presencia de dos tipos de sulfatos: la aftitalita más cristalina y la singenita más amorfa, lo cual confirmaría la elevada subida del fondo del difractograma.

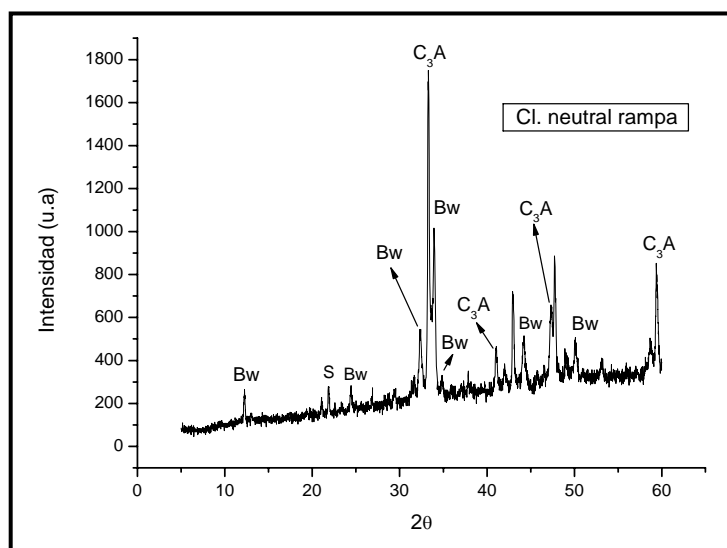


Figura 16. DRX del clinker neutral con rampa (1440° C) por Takashima
Bw=Brownmillerita; C_3A =aluminato tricálcico; S= aftitalita.

Al estudiar la muestra de clinker de neutral obtenida mediante rampa, a través de microscopía óptica, se observa que presenta una distribución heterogénea con dos tipos de belita:

Belita tipo I (**Figura 17**) que se caracteriza por la aparición en su superficie de estrías, en series dobles, que forman ángulos bien definidos. El tono de estas estrías es más oscuro que el resto de la masa, esto se debe a la segregación, durante el enfriamiento, del óxido de hierro que contenía en disolución la forma alfa. La presencia de estas estrías es debida a la transformación de la forma α' en β [29].

Belita secundaria en forma de dedos de guante (**Figura 18**): debida a la descomposición de la alita porque el *enfriamiento* del clinker ha sido *muy lento*.

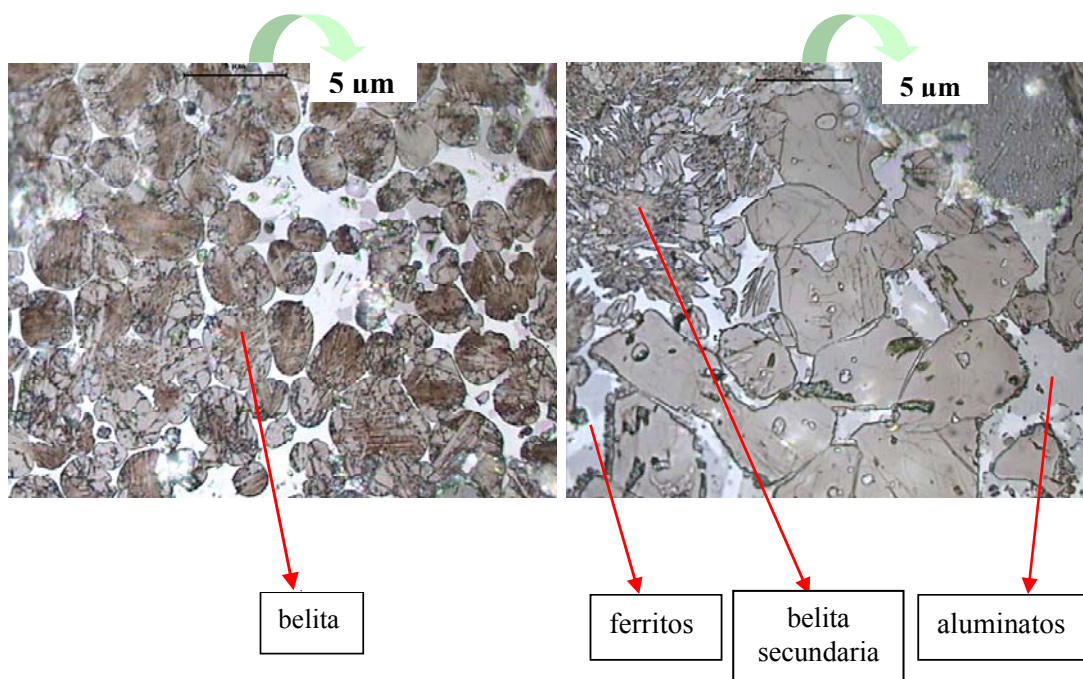


Fig.17. Microscopia óptica del clinker neutral. Belita tipo I.

Fig.18. Microscopia óptica del clinker neutral. Belita secundaria.

* La longitud de la barra indicadora del tamaño (en micras) está ampliada a su derecha.

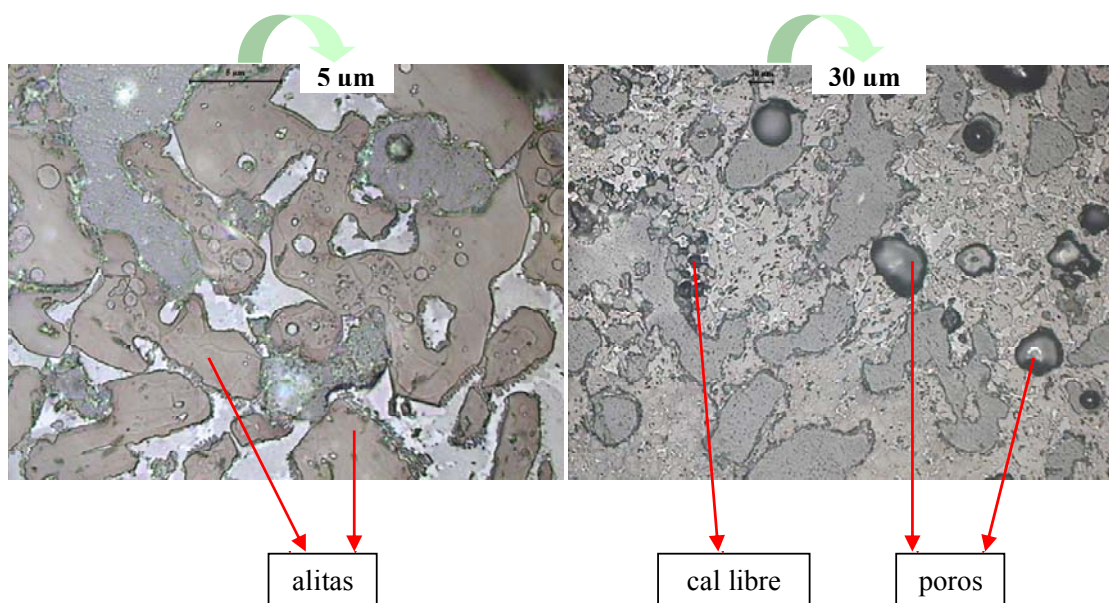


Fig.19. Microscopia óptica del clinker neutral. Alitas de pequeño tamaño.

Fig.20. Microscopia óptica del clinker neutral. Poros y cal libre.

Debido a que se ha producido un *enfriamiento lento* del clinker, los bordes de la alita están corroidos (**Figura 19**) y la rodean granos de cal. En lo que respecta a la fase intersticial, presenta zonas de color gris oscuro, que son los aluminatos que forman grandes cristales [29] y zonas de color gris claro que son los ferritos, ambas fases están bien diferenciadas debido al enfriamiento lento [29, 30]. En la **Figura 20** se observan cristales de alita de tamaño bastante inferior a 40 μm , bastantes poros y cal libre.

En el clinker con caliza obtenido con el tratamiento térmico en rampa, tomado como referencia, se observa una distribución de fase líquida homogénea, sin embargo presenta clústeres de cal libre y gran cantidad de poros (**Figuras 21 y 22**). El tamaño de los cristales de alita (**Figura 21**) es inferior a 40 μm , al igual que los del clinker de neutral y se observa menor cantidad de fase belita, la cual, es de tipo belita secundaria (**Figura 24**).

En la **Figura 23** se observa que este clinker presenta gran cantidad de fase ferrítica y aluminica. Esto concuerda con los resultados obtenidos por DRX (**Tabla 9**).

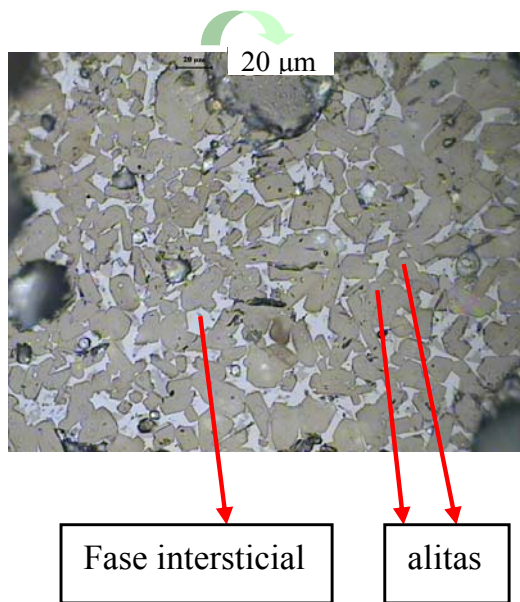


Fig.21. Microscopia óptica del clinker con caliza. Zona de clinker muy rica en fase intersticial, alitas bien desarrolladas.

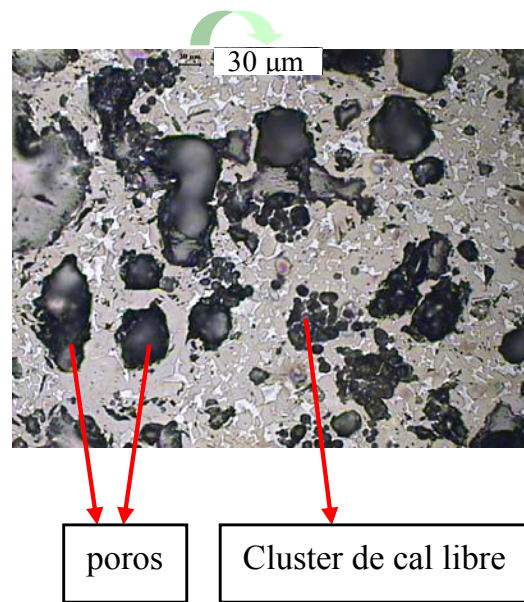


Fig.22. Microscopia óptica del clinker con caliza. Zona muy porosa donde destacan clusters de cal libre.

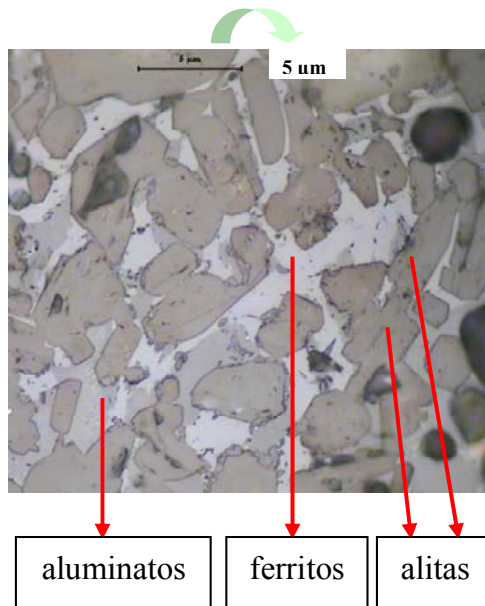


Fig.23. Microscopia óptica del clinker con caliza. Zona del clinker muy rica en ferritos.

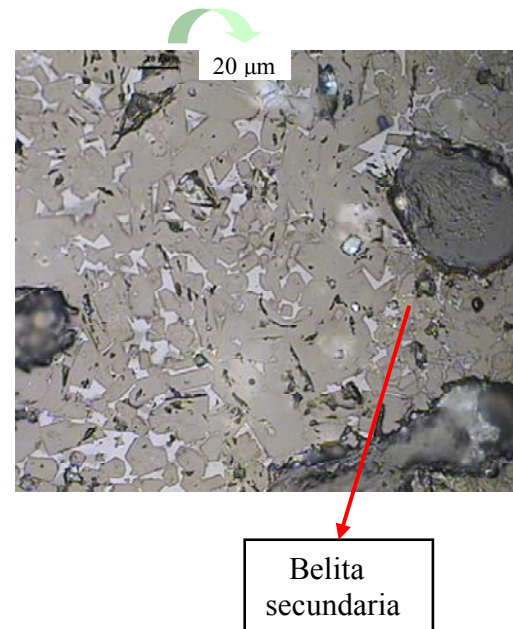


Fig.24. Microscopia óptica del clinker con caliza. Belita secundaria.

7.4. DISCUSIÓN

La gestión de lodos EDAR requiere una reducción drástica de su volumen y consecuentemente un secado, no solo mecánico sino también térmico. El secado térmico presenta al menos dos dificultades, es energético y económicamente costoso y requiere ser realizado en ambiente inerte y con sistemas que eviten la combustión espontánea de volátiles, explosiones,..etc. Por otra parte el secado térmico está generalmente ligado al consumo de combustibles fósiles, y con ello a una emisión considerable de gases de efecto invernadero.

La utilización de energía térmica excedente de procesos industriales para el secado de lodos EDAR es una alternativa válida y se está explorando en la industria del cemento [7-9], pero requiere el transporte de los lodos, su acumulación en fábrica,..etc, con los problemas de salubridad, confort,.. etc, que ello conlleva.

El proceso de inertización propuesto por ALXIMIX [17] consiste en la adición al fango EDAR de una cantidad suficiente ($\approx 20\text{-}30\%$) de CaO y en la mezcla íntima con el mismo, para provocar las reacciones de disolución e hidratación del CaO y de degradación de la materia orgánica, ambos exotérmicos. El concepto básico de la planta permite la generación propia de la energía térmica necesaria para la evaporación de la humedad a partir de la energía química de los reactivos, ello supone una ventaja en eficiencia energética respecto a la alternativa de referencia constituida por el secado térmico, cuyo consumo específico en combustible (generalmente a partir de combustibles fósiles) supone en promedio unos 800 kWh por tonelada de fango fresco al 85% de humedad, para obtener un producto con una humedad aproximada a la que se obtiene por el proceso comentado (12%) [31].

El producto obtenido (Neutral) es un polvo seco, estabilizado, fácilmente manipulable y de color blanco, con contenidos máximos de humedad del 12 % y de mucho menor volumen (58% de reducción) respecto al material de entrada.

El producto neutral está constituido por portlandita (51,70 %), calcita (16,75 %), óxidos inorgánicos (9,66 %) y materia orgánica + humedad (21,91 %). La materia orgánica que posee está constituida esencialmente por ácidos grasos 16:0; 16:0 10 methyl, 17:0 iso, 17:0 anteiso, 17:1 $\omega 8c$, 17:1 $\omega 6c$, seguido de los ácidos grasos 18:1 $\omega 9c$; 20:0; 18:0..etc. Todos ellos son marcadores de ácidos grasos de bacterias Gram negativas [32, 33]. De los ácidos grasos saturados, el 16:0 fue el que presentó los valores más elevados, mientras que de los ácidos grasos insaturados fue el 17:1 $\omega 8c$ y 17:1 $\omega 6c$. No se encontraron ácidos grasos trans, y se observó ácidos grasos iso y anteiso que son los marcadores de bacterias Gram positivas [32, 33].

Están descritos en la literatura [34, 35] los cambios inducidos en las propiedades físico-químicas y la composición molecular de los lodos por el agente alcalino (CaO) durante la estabilización, así como, que la adición de óxido de calcio al lodo aumenta la liberación de amoníaco, favorece la hidrólisis de las grasas y las proteínas de los lodos para dar las sales de calcio y liberar agua [36].

Los ácidos grasos encontrados en el neutral proceden de los lodos EDAR tratados [37-39] y su presencia indica que no toda la materia orgánica ha sido destruida por el CaO durante el proceso de tratamiento. El álcali utilizado para la estabilización de los lodos reduce el contenido de patógenos (como lo confirman los resultados de los análisis microbiológicos mostrados según Guillem et al. [40]).

Dada su composición el neutral, cuyo principal constituyente es el Ca(OH)_2 , puede sustituir a la caliza en la elaboración de crudos de cemento Pórtland. De acuerdo con los resultados descritos, el Neutral no solo sustituyó a la caliza en la elaboración del crudo sino también a la arena, utilizada en el crudo tradicional como corrector de módulos, habiendo sido necesaria la utilización de mayor cantidad de arcilla.

La aptitud a la cocción de los crudos de cemento depende fundamentalmente de su composición química y de su finura, así como de la reactividad de las especies mineralógicas que los constituyen y es conocido que la reactividad de la sílice procedente de las arcillas es muy superior a la del cuarzo [41, 42].

Una medida de la aptitud a la cocción es determinar la cantidad de CaO sin reaccionar que permanece en los crudos tras su clinkerización a temperaturas y tiempos determinados. Los clínkeres con neutral presentan menor contenido de CaO que los clínkeres con caliza obtenidos a las mismas temperaturas, lo que indica una mejor aptitud a la cocción de aquellos.

Dado que en principio ambos crudos tienen la misma composición química, cabe achacar dicha mejora a la finura del neutral, muy superior a la de la caliza molida, habitualmente utilizada en los crudos a la que sustituye. A su vez la temperatura a la que se deshidroxilan las arcillas y la portlandita son muy similares ($450\text{-}500^\circ\text{C}$), con lo que se obtienen simultáneamente óxidos nacientes de carácter básico (CaO) y ácido (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) de gran reactividad y a dichas temperaturas darán comienzo las reacciones en estado sólido entre ellos sin dar lugar a recristalizaciones. Sin embargo la obtención de CaO por descarbonatación de la caliza industrial comienza a partir de 700°C [42, 43] y las reacciones en estado sólido entre óxidos ácidos y básicos no podrán dar comienzo antes de esa temperatura.

La composición mineralógica del clinker con Neutral obtenido a 1500°C es la de cualquier clinker industrial de muy alto contenido en alita [44], fase que una vez hidratada produce el gel C-S-H que a su vez es responsable de las propiedades adherentes, mecánico resistentes y durables del cemento [45]. La mineralogía, el tamaño de los cristales de las fases del clinker y su distribución son similares en el clinker con Neutral y en el clinker con caliza usado como referencia, lo que demuestra la validez tecnológica del Neutral como componente de un crudo de cemento [41]. La presencia de azufre en el Neutral favorece la formación de sulfatos complejos como la aftitalita ($\text{Na K}_3(\text{SO}_4)_2$) y la singenita ($\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

En consecuencia, los lodos de depuradora de aguas residuales pueden ser estabilizados y secados con cal mediante el procedimiento propuesto por ALXIMIX [17] y transformados en el producto Neutral, que puede utilizarse como materia prima alternativa en la industria del cemento en lugar de piedra caliza [46], lo que comporta:

- a) un ahorro energético importante toda vez que la entalpía de descomposición de la portlandita ($\text{CaO (s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ $\Delta H = + 64 \text{ kJ mol}^{-1}$ [14]) es menor que la de la calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\Delta H = +182,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) y que la combustión de la materia orgánica del Neutral aporta un calor adicional al proceso.
- b) un ahorro en el proceso de molienda derivado de la finura del Neutral. La caliza constituye el 80% de la masa en crudos industriales, se obtiene por explotación de canteras y la reducción de su tamaño a finuras tecnológicamente válidas comporta un consumo elevadísimo de energía.
- c) una reducción en las emisiones de CO_2 en el proceso de clinkerización. El carbonato de calcio (CaCO_3) se descompone durante la calcinación, generando el 50 % del total de CO_2 emitido durante la fabricación de cemento, cuando parte de la piedra caliza se sustituye por Neutral estas emisiones se pueden reducir. Un factor negativo en este aspecto es la posible carbonatación del Neutral durante su manipulación. De acuerdo con nuestros resultados el neutral se carbonata un 10% en las primeras 2 horas y totalmente al cabo de 10 días de exposición al aire en ambiente casi saturado de humedad.

Finalmente mencionar que aunque el Neutral contiene cierta proporción de materia orgánica, su combustión se produce a temperaturas por encima de 200°C , muy superiores a las temperaturas alcanzadas en los molinos de crudo de cemento, por lo que no cabe esperar problemas de combustión espontánea y explosiones en el proceso de molienda.

7. 5. CONCLUSIONES

- 1º El producto Neutral es un polvo blanco, fácilmente manipulable constituido por portlandita (51,70 %), calcita (16,75 %), óxidos inorgánicos (9,66 %) y materia orgánica + humedad (21,91 %). La materia orgánica que posee está constituida esencialmente por ácidos grasos de 16 átomos de carbono, siendo la composición química del neutral muy adecuada para su uso como materia prima en los crudos
- 2º El producto Neutral es sensible a la carbonatación, en ambiente de alta humedad o a altas temperaturas.
- 3º Su uso en lugar de piedra caliza no implica ningún riesgo de combustión espontánea o explosión durante la molienda del crudo de cemento.

4º Los crudos de cemento elaborados con Neutral, en sustitución de la caliza, presentan una reactividad superior a la del crudo de igual composición dosificado con caliza y arena, utilizado como referencia, por lo que se demuestra la validez tecnológica del Neutral como componente de un crudo de cemento.

5º Se produce un ahorro de energía al sustituir la caliza por Neutral, ya que la energía que se necesita para descarbonatar la caliza es prácticamente el triple que la del Neutral, además obtenemos energía de la combustión de la materia orgánica del Neutral y al presentar el Neutral una finura mayor que la de la caliza, se necesita menos energía en la molienda de su crudo.

6º Los clínkeres calcinados durante 30 minutos a 1500° C a partir del crudo con caliza y con Neutral, presentan un alto contenido en alita y poca cal libre. Sin embargo los clínkeres calcinados con una rampa de calentamiento simulando un horno presentan un alto contenido en belita, éstas en el clínker neutral son de dos tipos: Belita tipo I y Belita secundaria en forma de dedos de guante y se debe al tipo de enfriamiento del clínker (lento). En cuanto al tamaño de los cristales de la fase alita (inferiores a 40 µm) y su distribución son similares en el clínker de Neutral y en el clínker con caliza usado como referencia.

7º La presencia de azufre en el Neutral favorece la formación de sulfatos complejos (cristalinos y amorfos) como la aftitalita ($\text{Na K}_3 (\text{SO}_4)_2$) y la singenita ($\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

7.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] EUROSTAT, <http://epp.eurostat.cec.eu.int.2005>
- [2] Informe PNIR 2008 – 2015. Ministerio de Medio Ambiente, diciembre 2008.
- [3] Genon G., Brizio E., (2008) “Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF”, Waste Management. 28, pp. 2375-2385.
- [4] Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., (2009) “Cost-benefit analysis of using sewage sludge as alternative fuel in a cement plant: a case study”, Environmental Science and Pollution Research, 16, pp. 322-328.
- [5] Rovira J., Mari M., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., (2011) “Use of sewage sludge as secondary fuel in a cement plant: human health risks”, Environmental International, 37, pp. 105-111.
- [6] Bébar L., Kermes V., Puchyr R., Stasta P., Stehlík P. and Oral J., (2003) “Waste as alternative fuel for cement and lime production industry”, Fourth international symposium on waste treatment technologies (thermal, non-thermal and gas clean-up) Sheffield, UK.
- [7] Peña Cuesta M., (2009) “Secado de lodos de depuradora aprovechando el calor residual de los gases del horno en la fábrica de Cemex España S.A., Alicante”, VII Coloquios de directores y Técnicos de fábricas de cemento. “Desarrollo, innovación y sostenibilidad: los tres pilares de la industria cementera”, Cemento- Hormigón, 1, pp.321-334.

- [8] Arauzo I., Permuy Vila D., (2009) “La gestión de lodos y el protocolo de Kyoto. El secado térmico y la valorización en cementera”. VII Coloquios de directores y Técnicos de fábricas de cemento.”Desarrollo, innovación y sostenibilidad: los tres pilares de la industria cementera”, Cemento-Hormigón, 1, pp. 365-374.
- [9] Conesa J.A., Gálvez A., Mateos F., Martín-Gullón I., Font R., (2008) “Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels”, Journal of Hazardous Materials, 158, pp. 585-592.
- [10] Bina B., Movahedian H., Kord I., (2004) “The effect of lime stabilization on the microbiological quality of sewage sludge”, Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 1, pp. 34-38.
- [11] EPA, 1981 “Lime stabilization and ultimate disposal of municipal wastewater sludges”, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, EPA/600/2-81/076 (NTIS PB81198160).
- [12] Vesilind P.A., Hartman G.C., Skene E. T., (1986) “Sludge Management and disposal for the practicing engineer”, Lewis Publishers, INC., USA.
- [13] Turovskiy I.S., Mathai P.K., (2006) “Wastewater Sludge Processing”, Wiley-Interscience, 354 pp.
- [14] Metcalf & Eddy, G. Tchobanoglous, F. L. Burton, F. Burton, H .D. Stense, (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th Ed., Mc Graw- Hill, N.Y. USA.
- [15] National lime association, using lime to stabilise biosolids. Fact sheet. (1999). www.lime.org January
- [16] Sanchez-Monedero, M.A., Mondini, C., Nobili, M., Leita, L., Roig, A., (2004) “Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter”, Waste Management, 24, pp. 325-332.
- [17] www.conama9.org
- [18] UNE 80103:1986. Método de ensayo de cemento. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real mediante volumenómetro de Le Chatelier.
- [19] Sorrentino F., (2008) “Lime saturation factor: new insight”, Cement wapno beton, 2, pp. 82-88.
- [20] UNE 80243:2002. Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; Método del etilenglicol.
- [21] Takashima S., (1958), Semento Gijutzu Tempo XII, 12-13.
- [22] Treviño F., Blanco M.T., (1983) “Determinación de la composición mineralógica del clínker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X”, Materiales de la Construcción, 190-191, pp. 103-114.
- [23] Grube M., Lin J.G., Lee P.H. and Kokorevicha S., (2006) “Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy”, Geoderma, 130, pp. 324–333.
- [24] Zhu Y., Zhao Y., (2011) “Stabilization process within a sewage sludge landfill determined through both particle size distribution and content of humic substances as well as by FT-IR analysis”, Waste management research the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association (ISWA), 29, pp. 379-385.
- [25] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D., Scardi P., (1999) “Rietveld refinements guidelines”, Journal of Applied Crystallography, 32, pp. 36-50.
- [26] De la Torre M.A.G. (2003) “Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld”, Tesis Doctoral.

- [27] Hughes T.L., Methven C.M., Jones T.G.J., Pelham S.E., Fletcher P. and Hall C., (1995) "Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy", *Advanced Cement Based Materials*, 2, pp. 91-104.
- [28] De la Cruz I., Vázquez T., Fernández-Peña O., (1983) "Sulfatos en el cemento portland y su incidencia en el falso fraguado: estado actual del conocimiento", *Materiales de Construcción*, 192, pp. 43-55
- [29] Fernández París J.M., (1968) "Microscopía del clínker de cemento Portland", *Manuales y Normas del IETcc*.
- [30] Campbell D.H., (1999) "Microscopical examination and interpretation of portland cement clínker", *Portland Cement Association. USA*.
- [31] Husillos Rodríguez N., Granados R., Blanco-Varela M.T., Cortina J.L., Martínez-Ramírez S., Marsal M., Guillem M., Puig J., Fos C., Larrotcha E., Flores J., "Evaluation of a lime-mediated sewage sludge stabilisation process. Product characterisation and technological validation for its use in the cement industry", *Waste Management*, (aceptado).
- [32] Basile F., Voorhees K.J. and Hadfield T.L., (1995), "Microorganism gram-type differentiation based on pyrolysis-mass spectrometry of bacterial fatty acid methyl ester extracts", *Applied and Environmental Microbiology*, 61, pp. 1534-1539.
- [33] Conrad A., Kontro M., Keinänen M.M., Cadoret A., Faure P., Mansuy-Huault L., Block J.C., (2003) "Fatty acids of lipid fractions in extracellular polymeric substances of activated sludge flocs", *Lipids*, 38, pp. 1093-1105.
- [34] Allievi L., Colombi A., Calcaterra E., Ferrari A., (1994) "Inactivation of fecal bacteria in sewage sludge by alkaline treatment", *Bioresource Technology*, 49, pp. 25-30.
- [35] Wong J.W.C., Fang M., (2000) "Effects of lime addition on sewage sludge composting process". *Water Research*, 34, pp. 3691-3698.
- [36] Czechowski F., Marcinkowski T., (2006) "Sewage sludge stabilisation with calcium hydroxide: Effect on physicochemical properties and molecular composition", *Water Research*, 40, pp. 1895 - 1905.
- [37] Jarde E., Mabsuy L., Faure P., (2003) "Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, pp. 331-350.
- [38] Lichtfouse E., Berthier G., Houot S., Barriuso E., Bergheaud V. and Vallaey T., (1995) "Stable carbon isotope evidence for the microbial origin of C₁₄-C₁₈ n-alkanoic acids in soils", *Organic Geochemistry*, 23, pp. 849-852.
- [39] Ibañez E, Borros S., Comellas L., Gassiot M., (1997) "Determination of B-hydroxy fatty acids in sewage sludge by using selected ion monitoring", *Journal of Chromatography A*, 775, pp. 287-293.
- [40] Guillem M, Fos C., Blanco-Varela M.T., Husillos Rodríguez N., (2010) "Utilización de lodos de EDAR tratados con cal como materia prima alternativa en la fabricación de clínker", *Cemento- Hormigón*, 936, pp. 66-76.
- [40] Giménez-Molina S., Blanco M.T., Marr J., Glasser F.P., (1992) "Phase relations in the system CaSiO₄-CaSO₄-CaO-CaF₂ relevant to cement clinkering", *Advances in Cement Research*, 4, pp. 81-86.

- [41] Miller F.M., (1981) “La microscopie dans l’évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation”, *Ciments, Betons, Plâtres, Chaux* 731, 4, pp. 212-218.
- [42] Bucchi R., (1980) “Influence de la nature et de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus” VII Congreso Internacional de la Química del Cemento, Francia, Paris, I, pp. I-1/3-I-1/43.
- [43] Puertas F., García Díaz I., Barba A., Gazulla M.F., Palacios M., Gómez M.P., Martínez-Ramírez S., (2008) “Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production”, *Cement and Concrete Composites*, 30, pp. 798-805.
- [44] Aranda M.A.G., Blanco-Varela M.T., de la Torre A.G., Bruque S., Zúñiga. F.J., (2003) “Cuantificación mineralógica directa de cementos portland por el método de Rietveld”, *Cemento- Hormigón*, 850, pp. 4-25.
- [45] Palomo A., Fernández-Jiménez A., Kovalchuk G., Ordoñez L.M. and Naranjo M.C., (2007) “OPC-Fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration”, *Journal of Materials Science*, 42, pp. 2958-2966.
- [46] EU BREF, (2001). Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries.

Capítulo 8

CONCLUSIONES FINALES

8. CONCLUSIONES FINALES

El trabajo presentado en esta memoria se engloba dentro del proyecto CENIT (Consortios Estratégicos Nacionales en Investigación Técnica), liderado por Aguas de Barcelona con el título de “*Desarrollos tecnológicos hacia el Ciclo Urbano del Agua Autosostenible*” (SOSTAQUA), subvencionado por el CDTI (Centro para el desarrollo Tecnológico Industrial).

El objetivo final del proyecto SOSTAQUA es asegurar la autosostenibilidad del ciclo urbano del agua, lo cual será tanto más factible, cuanto menor sea el requerimiento de recursos naturales (agua y energía) y menor sea el volumen de residuos generados.

El proyecto pretende contribuir a este objetivo mediante la potenciación de las fuentes de agua no convencionales, la valorización de los residuos obtenidos y la minimización de la demanda energética externa al ciclo, así como la evaluación del riesgo sanitario-ambiental que comporta.

El objetivo general de esta tesis doctoral **es conocer y caracterizar los residuos que se generan en el ciclo urbano del agua y estudiar su posible reutilización en las distintas fases del proceso de fabricación del cemento Portland.**

Los principales residuos que se generan en el ciclo urbano del agua son los lodos, tanto procedentes de estaciones de tratamiento de agua potable (lodos ETAP) como de estación de depuración de agua residual (lodos EDAR), estos últimos son los mas abundantes, con una producción en España superior a 1,3 MT/año de producto seco.

En esta tesis se ha trabajado con 2 residuos de estaciones de tratamiento de agua potable: carbón activo agotado y lodo ETAP atomizado; con 1 residuo de una estación de depuración de agua residual, lodo EDAR de Vic, y con el producto de la inertización y secado químico (con CaO) de un lodo EDAR, producto Neutral.

- En todos los casos se han caracterizado los residuos desde los puntos de vista químico, mineralógico, medioambiental,...etc. y de esta caracterización se ha concluido:

1. Tanto el lodo ETAP atomizado como el EDAR, pueden ser clasificados como residuos contaminantes y su destino no puede ser el vertedero.

- Se ha estudiado la posible utilización del lodo ETAP atomizado como adición al cemento y se ha concluido que:

2. La fracción orgánica del lodo ETAP atomizado, interfiere en el proceso normal de hidratación del cemento portland retrasando su fraguado, tanto mas, cuanto mayor es el contenido de lodo en la mezcla.

3. La adición de lodos al cemento aumenta el agua de consistencia normal de la pasta y las resistencias de pastas y morteros se reducen drásticamente.

Consecuentemente la reutilización de lodos ETAP atomizados como adición al cemento no es válida.

- Se ha estudiado la validez tecnológica del lodo EDAR de Vic y del lodo ETAP atomizado como materia prima en la elaboración de crudos de cemento portland y se ha concluido que:

4. Se pueden elaborar crudos de cemento portland con ambos lodos, que sustituyen total (lodo ETAP) o parcialmente (lodos EDAR de Vic) a la arcilla y ambos parcialmente a la caliza. Ambos tipos de crudos presentan buena aptitud a la cocción.

5. En ambos casos la temperatura de combustión de la fracción orgánica es superior a 200° C. Esta temperatura es suficientemente alta como para garantizar que en el proceso de molienda del crudo no se van a producir combustiones espontáneas ni explosiones.

6. Los clínkeres obtenidos a partir de los mencionados crudos presentan una mineralogía similar a los clínkeres portland industriales.

Así pues, ambos lodos (EDAR y ETAP) pueden ser reutilizados como materia prima en la fabricación de crudos de cemento Portland.

- Se ha estudiado la posibilidad de utilización del lodo EDAR de Vic como combustible alternativo en la fabricación de clínker de cemento y se concluye:

7. El lodo EDAR de Vic tiene una potencia calorífica de 1989 kcal/kg, superior al mínimo necesario (1500 kcal/kg) para ser utilizado como combustible alternativo mezclado con el coque de petróleo.

8. El lodo de Vic tiene un 33% de cenizas y se ha demostrado la buena reactividad de dichas cenizas con la cal, lo que garantiza su incorporación al clínker en un proceso industrial.

- Se ha estudiado la posibilidad de utilización del carbón activo agotado como combustible alternativo en la fabricación de clínker de cemento y la validez tecnológica de las cenizas de carbón activo como materia prima en la elaboración de crudos de cemento portland y se concluye:

9. El carbón activo agotado tiene una potencia calorífica de 6.623 kcal/kg, 18% inferior que el coque de petróleo usado como referencia, pero suficiente para el uso descrito.

10. El carbón activo tiene un 10% de cenizas y se ha demostrado la buena reactividad de dichas cenizas con la cal, lo que garantiza su incorporación al clínker en un proceso industrial.

11. Las cenizas de carbón activo debido a su elevado contenido en S, modifican la composición y microestructura de las fases del clínker y dan lugar a un crecimiento muy grande de los cristales de alita en el clínker.

Se demuestra la validez tecnológica del lodo EDAR de Vic y del carbón activo agotado como combustible alternativo y que se pueden reutilizar las cenizas de carbón activo como materia prima en la fabricación de crudos de cemento Portland

- Se ha estudiado la validez tecnológica del lodo EDAR estabilizado con CaO (producto Neutral) en un proceso de inertización y secado propuesto por ALXIMIX, como materia prima en la elaboración de crudos de cemento portland y se ha concluido que:

12. Se pueden elaborar crudos de cemento portland con Neutral, cuyo principal constituyente es el Ca(OH)_2 , que puede sustituir totalmente a la caliza y a la arena en la elaboración de crudos de cemento y que presentan una reactividad superior a la del crudo de igual composición utilizado como referencia.

13. El producto Neutral es sensible a la carbonatación en ambiente de alta humedad o a altas temperaturas.

14. Las ventajas que esta sustitución produce son:

✚ un ahorro energético ya que la energía que se necesita para descarbonatar la caliza es prácticamente el triple que la del Neutral.

✚ un ahorro en el proceso de molienda derivado de la finura del Neutral.

✚ una reducción en las emisiones de CO_2 en el proceso de clinkerización.

15. Se ha validado industrialmente haciendo una sustitución de aproximadamente un 5 % de neutral por caliza y se ha comprobado que no se producen modificaciones ni en los clínkeres ni en el cemento producido.

Se concluye que los lodos EDAR estabilizados con CaO (producto neutral), pueden ser reutilizados como materia prima en la fabricación de crudos de cemento Portland, habiéndose validado industrialmente la utilización del producto Neutral para la producción tanto de clínkeres como de cementos.

ANEXOS

Capítulo 1.

GESTIÓN DE RESIDUOS DE POTABILIZACIÓN (ANEXO 1.1):

TRATAMIENTO Y DEPOSICIÓN DE RESIDUOS, NORMATIVA

a) Legislación Europea

A nivel europeo, las siguientes directivas constituyen el marco reglamentario en materia de agua potable. Se basan en las recomendaciones (valores guías) de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

🚩 **Directiva del Consejo, de 16 de junio de 1975**, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros, fija los requisitos a los que debe ajustarse la calidad de las aguas continentales superficiales utilizadas o destinadas a ser utilizadas en la producción de agua potable después de la aplicación de tratamientos apropiados [a].

Directiva 75/440/CEE [a] establece una clasificación de las aguas superficiales destinadas al consumo humano según el grado de potabilización necesario. De este modo, se definen tres categorías: A1, A2 y A3. La clasificación de las aguas brutas esta hecha, por las autoridades sanitarias, cuando un nuevo recurso comienza a ser explotado, a partir de un conjunto de análisis. Los resultados obtenidos se comparan con los umbrales de la reglamentación. Según la categoría determinada, el agua está sometida a métodos de tratamiento adecuados para su potabilización:

- **Categoría A1:** tratamiento físico simple y desinfección, por ejemplo, filtración rápida y desinfección.
- **Categoría A2:** tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección, por ejemplo, precloración, coagulación, floculación, decantación, filtración y desinfección (cloración final).
- **Categoría A3:** tratamiento físico y químico intensivos, afino y desinfección, por ejemplo, cloración hasta el « break point », coagulación, floculación, decantación, filtración, afino (carbón activo) y desinfección (ozono, cloración final).

Estos grupos corresponden a tres calidades diferentes de aguas superficiales cuyas características físicas, químicas y microbiológicas se indican en la Orden del 11 de enero

de 2007 (véase anexo A), que traspone las prescripciones de la directiva europea. A partir de los valores dados por la Unión Europea, los Estados miembros tienen que fijar valores aplicables más estrictos que los indicados en la directiva.

- ✚ **Directiva 79/869/CEE del Consejo, de 9 de octubre de 1979**, relativa a los métodos de medición y a la frecuencia de los muestreos y del análisis de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros abarca los métodos de medición y a las frecuencias de los muestreos y del análisis de los parámetros que figuran en el Anexo II de la Directiva 75/440/CEE [b].
- ✚ **Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998**, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano establece los requisitos de salubridad y de limpieza que debe cumplir el agua potable en la Comunidad [c].

b) Legislación Española

En la legislación española, las directivas europeas fueron traspuestas por:

- ✚ **Real Decreto 927/1988 de 29 de julio**, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica.
- ✚ **Real Decreto 484/1995, de 7 de abril**, sobre medidas de regulación y control de vertidos, los lodos procedentes de plantas potabilizadoras se convierten en un vertido no autorizado.
- ✚ **Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero**, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Bibliografía

- [a] Diario Oficial de la Unión Europea N° 194/L del 25-07-1975. Directiva del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros. 1975, p. 0026 – 0031.
- [b] Diario Oficial de la Unión Europea N° 271/L del 29-10-1979. Directiva 79/869/CEE del Consejo, de 9 de octubre de 1979, relativa a los métodos de medición y a la frecuencia de los muestreos y del análisis de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros. 1979, p. 0044 – 0053.
- [c] Diario Oficial de la Unión Europea N° 330/L del 05-12-1998. Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. 1998, p. 0032 – 0054.

GESTIÓN DE RESIDUOS DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES (ANEXO 1.2):

TRATAMIENTOS Y DEPOSICIÓN DE RESIDUOS, NORMATIVA.

El tratamiento de aguas residuales es muy importante tanto desde el punto de vista económico como medioambiental (vertido o reutilización). Sin embargo, como consecuencia de esos procesos de tratamiento, se produce un nuevo residuo sólido: los lodos o fangos de depuradora. Existe diversa normativa que regula la gestión del fango.

a) Legislación Europea

- ✚ **Directiva 86/278/CEE, de 12 de junio de 1986**, de aplicación de lodos de depuradora a usos agrícolas.
- ✚ **Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991**, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- ✚ **Directiva 91/676/CEE, de 12 de diciembre**, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en agricultura.
- ✚ **Directiva 96/61/CE, de 24 de septiembre de 1996**, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación.
- ✚ **Directiva 1999/31/CE, de 26 de abril de 1999**, relativa al vertido controlado de los residuos.
- ✚ **Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000**, relativa a la incineración de residuos.
- ✚ **Decisión del Consejo, de 19 de diciembre de 2002**, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos de acuerdo con el artículo 16 y anexo II de la Directiva 1999/31/CE.
- ✚ **Directiva 2006/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de abril de 2006**, relativa a los residuos.
- ✚ **Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008**, sobre los residuos.

El análisis comparado de la legislación relativa a los lodos de depuración en varios países europeos pone de manifiesto que los requerimientos difieren ostensiblemente entre países.

b) Legislación Española

- ✚ ***Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre***, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas y Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto Ley 11/1995
- ✚ ***Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre***, por lo que establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- ✚ ***II Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales –EDAR II PNLD (2007-2015).***

c) Legislación Catalana

- ✚ ***Acuerdo de Gobierno de 7 de noviembre de 1995***, por el que se aprueba el Plan de Saneamiento de Cataluña
- ✚ ***Plan Hidrológico de las Cuencas Internas de Cataluña***, artículo 47 aprobado por el Real Decreto 1664/1998, de 24 de julio
- ✚ ***Decreto legislativo 3 / 2003, de 4 de noviembre***, por el que se aprueba el texto refundido de la legislación en materia de aguas de Cataluña.
- ✚ ***Decreto 380/2006, de 10 de octubre***, por el que se aprueba el reglamento de la planificación hidrológica que regula los procedimientos de elaboración, aprobación y revisión de los diversos instrumentos de la planificación hidrológica del distrito de Cuenca Fluvial de Cataluña, en desarrollo de lo establecido en el Decreto legislativo 3 / 2003, de 4 de noviembre.

Capítulo 3.

(ANEXO 3.1)

NORMAS EMPLEADAS PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES

- ✚ **UNE-EN 196:5:2006**, Método de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos.
- ✚ **UNE-EN 196:1:2005**, Método de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas
- ✚ **UNE-EN 196:2:2006**, Método de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químicos de los cementos
- ✚ **UNE-EN 196:3:2005+A1:2009**, Método de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen
- ✚ **UNE EN-197:1:2000/A3:2008**, Cemento. Parte 1. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes
- ✚ **UNE 80103:1986**, Método de ensayo de cemento. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real mediante volumenómetro de Le Chartelier
- ✚ **UNE 80122:1991**, Método de ensayo de cementos, determinación de la finura. Método de la permeabilidad al aire (método Blaine)
- ✚ **UNE 80243:2002**, Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol

Capítulo 4.

ANEXO 4.1

CÁLCULOS DEL % DE PORTLANDITA

Para poder determinar el % de portlandita en las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días nos fijamos en los datos de pérdida de masa entre 380 y 520° C de la **Tabla A.4.1**. Para la pasta a 1 día 90/10 es de 2,45 % y para la pasta a 1 día 70/30 es 1,44 %.

Tabla A.4.1. Pérdidas de masa de las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días.

	1 DÍA			7 DÍAS			28 DÍAS		
	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30
22-180° C	6,08	6,66	6,41	6,90	10,26	8,75	10,00	9,54	11,29
180-380° C	2,11	2,10	2,28	2,90	2,75	2,81	3,13	3,19	3,02
380-520° C	2,61	2,45	1,44	3,39	3,04	1,92	3,45	3,54	2,20
520-1000° C	3,04	4,73	6,94	3,22	4,22	6,99	2,92	4,52	7,15
Pérdida total	13,83	15,93	17,07	16,41	20,26	20,47	19,49	20,78	23,66

El % portlandita no se puede extraer de estos datos de pérdida porque en el mismo intervalo pierde también masa el lodo M2. Por otra parte los valores del intervalo entre 380-520° C están dados en % en peso de pasta pero si bien en los reactivos la relación cemento/M2= 90/10 o cemento/M2= 70/30, esta relación no se mantiene en la pasta ya que el cemento reacciona con el agua dando productos hidratados y por tanto en la pasta el % lodo M2 quedará disminuida.



Consecuentemente hemos de determinar la relación cemento/M2 en la pasta hidratada, para ello necesitamos conocer la pérdida a 1000° C del cemento, del lodo M2 y de cada una de las pastas.

De los datos de TG (**Figuras A.4.1.1.** y **A.4.1.2.**) obtenemos el % de pérdida total de peso que es aproximadamente un 25 % de pérdida en el lodo M2 y un 3 % de pérdida en el cemento 42.5 N/SR.

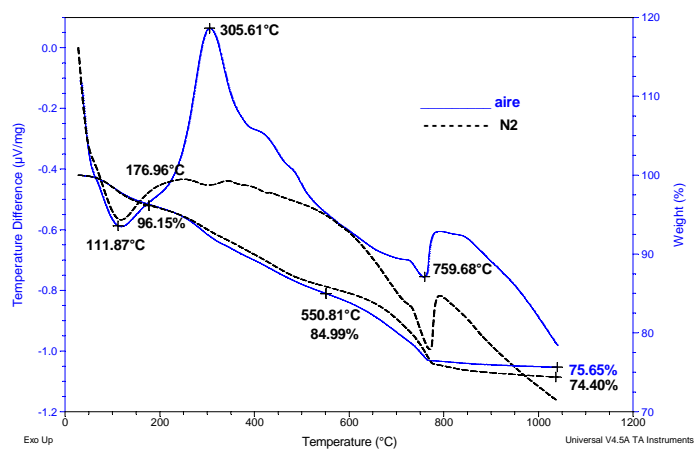


Figura A.4.1.1. Termogramas ATD/TG del lodo atomizado M2. Línea negra en atmósfera de N₂ y línea azul en atmósfera de aire.

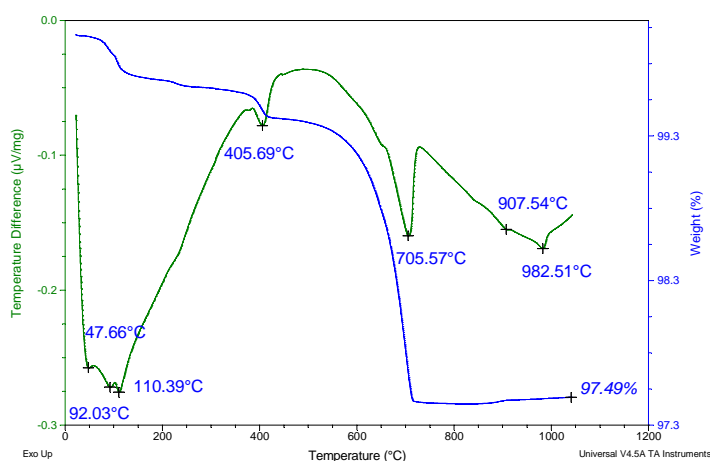


Figura A.4.1.2. Termogramas ATD/TG del CEM 42,5 N/SR anhidro en aire.

Mediante la **Ecuación 1** relacionamos los contenidos en la pasta de cemento y lodo M2 referidas a las muestras calcinadas, siendo los parámetros: **PT** → Pérdida Total; **a** → cemento en la muestra; **b** → lodo M2 en la muestra

Ecuación 1

$$100-PT = 0,97*a + 0,75*b$$

Conociendo las relaciones iniciales de cemento/lodo M2 ($a/b = 90/10$ ó $a/b = 70/30$) se podría determinar los parámetros a y b en cada pasta.

Una vez conocido el % M2 en la pasta y la pérdida de masa de M2 en el intervalo (380-520 ° C), calcularíamos la pérdida de M2 en ese rango y se lo restaríamos a la pérdida de la muestra en el mismo intervalo (**Tabla A.4.1**) y a partir de esa pérdida calcularíamos el % porlandita.

Muestra a 1 día 90/10:

La pérdida total (PT) de la muestra a 1 día 90/10 (línea roja) en el TG es 15,93 % (**Figura A.4.1.3**).

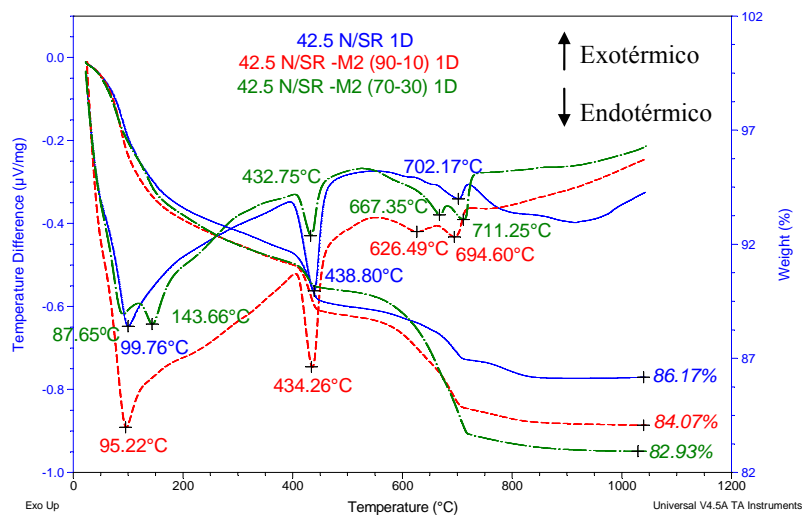


Figura A.4.1.3. ATD/TG de las pastas hidratadas a 1 día.

Para realizar los cálculos de los parámetros a y b aplicando la **ecuación 1**:

$$100-PT = 0,97*a + 0,75*b$$

Como la relación cemento-lodo en la muestra es 90/10, entonces:

$$a/b = 90/10$$

Sustituyendo $a = 90/10 \cdot b$, $PT = 15,93$; el 25 % de pérdida de lodo M2 ($0,75 \cdot b$) y el 3 % de pérdida de cemento ($0,97 \cdot a$) en la *ecuación 1* obtenemos:

$$100 - 15,93 = 0,97 \cdot 90/10 \cdot b + 0,75 \cdot b$$

Por lo tanto, podemos calcular el % lodo (**b**) y el % de cemento (**a**):

$$b = 84,07 / [(0,97 \cdot 90/10) + 0,75] = 8,87$$

$$a = b \cdot 90/10 = 79,81$$

La pérdida de masa entre 380 y 520° C de la pasta 90/10 es de **2,45** (Tabla A.4.1.) y del lodo M2 es 4,11 % (Tabla A.4.2.) por eso ponemos $0,04 \cdot b$.

Tabla A.4.2. Pérdida de masa del lodo M2 en aire.

LODO M2	TG (%)
22-180° C	3,77
180-380° C	6,46
380-520° C	4,11
520- 1000° C	9,94
Pérdida total	24,35

$$OH^- \text{ debidos a la portlandita} = 2,45 - 0,04 \cdot b = 2,10$$

El peso molecular de la portlandita es 74 gr/mol y el del agua 18 gr/mol. Con estos datos obtenemos que el % de portlandita es:

$$\% \text{ Portlandita} = 2,10 \cdot 74/18 = 8,61$$

Muestra a 1 día 70/30:

La pérdida total (PT) de la muestra a 1 día 70/30 (línea verde) en el TG es 17,07 %. (Figura A.4.1.3.).

Realizamos los cálculos de los parámetros a y b aplicando la *ecuación 1*:

$$100-PT = 0,97*a + 0,75*b$$

La relación cemento-lodo en la muestra es 70/30, entonces:

$$a/b = 70/30$$

Sustituyendo $a = 70/30*b$, $PT = 17,07$; el 25 % de pérdida de lodo M2 ($0,75*b$) y el 3 % de pérdida de cemento ($0,97*a$) en la *Ecuación 1* obtenemos:

$$100-17,07 = 0,97*70/30*b + 0,75*b$$

Por lo tanto, podemos calcular el % lodo (**b**) y el % de cemento (**a**):

$$b = 82,93 / [(0,97*70/30)+0,75] = 27,52$$

$$a = b * 70/30 = 64,22$$

La pérdida de masa entre 380 y 520° C de la pasta 70/30 es de 1,44 (Tabla A.4.1) y del lodo M2 es 4,11 % (Tabla A.4.2) por eso ponemos $0,04*b$.

$$OH^- \text{ debidos a la portlandita} = 1,44 - 0,04*b = 0,34$$

El peso molecular de la Portlandita es 74 gr/mol y el del agua 18 gr/mol. Con estos datos obtenemos que el % de portlandita es:

$$\% \text{ Portlandita} = 0,34 * 74/18 = 1,39$$

En la **Tabla A.4.3.** se muestran los cálculos de los parámetros a y b de la *ecuación 1* de las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días en proporción 90/10 y 70/30, realizadas de la misma forma que en el caso de las pastas hidratadas a 1 día.

Tabla A.4.3. Cálculos de los parámetros a y b para las pastas.

	1 DÍA		7 DÍAS		28 DÍAS	
	90/10	70/30	90/10	70/30	90/10	70/30
100 -PT	84,07	82,93	79,74	79,53	79,22	76,34
% lodo = b	8,87	27,52	8,41	26,40	8,36	25,33
% cemento = a	79,81	64,22	75,70	61,58	75,21	59,11

Y en la **Tabla A.4.4.** obtenemos los datos de % portlandita de las pastas hidratadas a 1, 7 y 28 días.

Tabla A.4.4. Pérdida de masa debida a la portlandita y contenido de portlandita en las muestras (% en peso).

	1 DÍA			7 DÍAS			28 DÍAS		
	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30	I 42,5	90/10	70/30
380-520° C	2,61	2,10	0,34	3,39	2,70	0,86	3,45	3,21	1,19
% portlandita	10,73	8,61	1,39	13,94	11,11	3,55	14,18	13,18	4,88

Capítulo 6.

ANEXO 6.1

NORMATIVA DE LODOS POR SECADO TÉRMICO

Los requerimientos legales que afectan a la eliminación de los lodos son:

- ✚ Plan Nacional de Lodos de Depuradoras (PNLD), BOE 166, de 12/7/2001.
- ✚ Real Decreto 1310/1990, transposición de la Directiva 86/278/CEE, relativa a la protección del medio ambiente.
- ✚ Ley 10/1998 de Residuos.

Capítulo 7.

ANEXO 7.1

Para conocer el contenido de portlandita y calcita en el Neutral se aplicó la siguiente metodología:

1° A partir del TG en atmósfera de N_2 ($CO_2 = 7,37$) se determinó el contenido en $CaCO_3$, su correspondiente CaO y el valor de su residuo calcinado en la muestra de Neutral original.

$CaCO_3$ en Neutral = 16,75 %

CaO fijado como $CaCO_3 = 9,38$ %

Residuo calcinado en Neutral original = 58,15 %

2° Una muestra de Neutral se carbonató en cámara húmeda (95 % HR) hasta que toda la portlandita se transformó en $CaCO_3$, siendo el proceso seguido a través de FTIR. La muestra de neutral carbonatado se estudió nuevamente por DSC/TG cuyos datos se muestran en la **Tabla A7.1.1**. Puesto que la materia orgánica y el $Ca(OH)_2$ pierden masa a temperaturas similares se carbonata la muestra para no tener señal del $Ca(OH)_2$.

Tabla A.7.1.1. Datos del ensayo de DSC/TG del Neutral a los 28d de carbonatación

T (° C)	TG (%)	Entalpía (J/g)	Pérdidas
22-110° C	6,24	96	Agua
110-520° C	14,38	1802	Mat.orgánica
520- 983° C	31,42	1211	CO_2 de carbonatos
Total	52,04	3109	Pérdida total
	47,96		Resido calcinado

El contenido de CaO y CaCO₃ en la muestra de Neutral carbonatado será:

$$(PM [CaCO_3] = 100 ; PM [CaO] = 56 \text{ y } PM [CO_2] = 44)$$

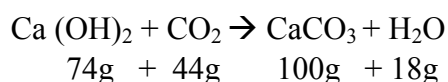
$$31,42 * (100 / 44) = 71,41 \% \text{ CaCO}_3$$

$$31,42 * (56 / 44) = 39,98 \% \text{ CaO}$$

Dado que el residuo calcinado está compuesto de CaO y resto de materia inorgánica el contenido de material inorgánico en la muestra será:

$$47,96 - 39,98 = 7,97 \% \text{ Materia Inorgánica}$$

3° Durante la exposición de la muestra de Neutral en la cámara húmeda, esta sufrió una serie de transformaciones que modifican su peso. Así la carbonatación de un mol de portlandita conlleva la pérdida de una molécula de agua (que se puede evaporar) y la incorporación de una molécula de CO₂.



La muestra pues sufre una serie de modificaciones en su peso por lo que para conocer la composición del Neutral original se han de referir los cálculos al residuo calcinado, que tanto en el Neutral original como en el carbonatado estará compuesto por CaO y la materia inorgánica.

4° En el Neutral original, la proporción de CaO y materia inorgánica ha de ser la misma que en el Neutral carbonatado, por lo que teniendo en cuenta dicha proporción y el residuo calcinado podemos conocer el contenido en CaO y la materia inorgánica del Neutral original

$$\text{CaO (neutral original)} = 39,98 * 58,15 / 47,96 = 48,48 \%$$

$$\text{Materia inorgánica (neutral original)} = 7,97 * 58,15 / 47,96 = 9,66 \%$$

Dado que conocemos la cantidad de CaO fijado como CaCO_3 en el Neutral original, podemos restarlo del CaO total y así calcular el contenido en portlandita en la muestra.

$$\text{CaO (total)} - \text{CaO (CaCO}_3) = \% \text{ CaO (Ca(OH)}_2)$$

$$48,48 - 9,38 = 39,1 \% \text{ CaO (Ca(OH)}_2)$$

$$\text{CaO (Ca(OH)}_2) * 74/56 = \% \text{ Ca(OH)}_2$$

$$39,1 * 74/56 = 51,7 = \% \text{ Ca(OH)}_2$$

En la **Tabla A.7.1.2.** se muestran las composiciones calculadas del Neutral original y del carbonatado.

Tabla A.7.1.2. Composición mineralógica del Neutral original y carbonatado

	Neutral carbonatado (%)	Neutral original (%)
<i>CaO</i>	39,99	48,48
<i>Resíduo calcinado</i>	47,96	58,15
Composición Mineralógica	Neutral carbonatado (%)	Neutral original (%)
<i>H₂O + Mat. Orgánica</i>	20,62	21,91
<i>Mat. Inorgánica</i>	7,97	9,66
<i>Portlandita</i>	----	51,7
<i>CaCO₃</i>	71,40	16,75

ANEXO 7.2

PRUEBA INDUSTRIAL DE LODOS DE EDAR TRATADOS CON CAL COMO MATERIA PRIMA ALTERNATIVA EN LA FABRICACIÓN DE CRUDO DE CEMENTO

HERA-Alquimia Selecta suministró de la planta de Vacarisses, situada en las instalaciones del depósito controlado (vertedero) de Coll Cardús (Barcelona), unas 50 t/día de Neutral (lodo tratado con cal) para realizar la prueba industrial en Cementos Molins. El crudo producido debía contener $\approx 5\%$ de neutral, por tanto, la cantidad de neutral que se preveía utilizar era de 120 toneladas y duraría ≈ 3 días (unas 2.400 t). Con este procedimiento se consiguieron introducir 67,6 toneladas de neutral al proceso y se produjeron unas 1460 toneladas de crudo, por lo tanto, la concentración de neutral dentro del silo de crudo fue del 4,6 % (muy cercana a la concentración deseada).

Cementos Molins no tenía instalaciones adecuadas ni para el almacenamiento, ni para la introducción del neutral en el proceso de fabricación del clínker, por tanto, se instalaron, para la realización de la prueba, dos silos provisionales (del tipo que se utiliza para el mortero seco) de 22 m³ de capacidad cada uno. El neutral llegó a fábrica cargado en cisternas dotadas de compresores para la autodescarga, que alimentaron los silos. La salida del producto de los silos en el punto de alimentación se llevó a cabo con la ayuda de dos compresores auxiliares que transportaron el material hasta una tolva dotada con un tornillo dosificador que permitió la entrada de material con el caudal deseado. La tolva disponía de un sistema de filtración que permitió minimizar la emisión de partículas difundidas al entorno.

El objetivo de la prueba industrial fue comprobar los efectos de sustitución de la piedra caliza por neutral en todos los aspectos asociados a la fabricación de cemento.

Para ello, se realizó el trabajo de caracterización sobre 10 muestras:

- ✚ 2 muestras de neutral tomadas de la planta de Vacarisses.
- ✚ 3 muestras promedio de los crudos con neutral (extraídas de la alimentación, del molino y una muestra puntual).

✚ 3 muestras promedio de los clínteres (extraídos de la alimentación y del horno).

✚ 2 muestras de cemento realizadas con el clínter con neutral.

Los análisis de los elementos mayoritarios de las muestras se realizaron por fluorescencia de rayos X, la concentración de elementos minoritarios se determinó en un espectrofotómetro de plasma ICP-AES y la pérdida por calcinación a 1000° C en una mufla de laboratorio.

El comportamiento térmico de los crudos con Neutral se estudió por ATD/TG/DSC; siendo la velocidad de calentamiento 10° C/min, la máxima temperatura 1500° C y la atmósfera aire.

Se hicieron pastillas cilíndricas de los crudos con neutral de 2 cm de diámetro y de ≈ 4 g de peso y se sometieron a tres tratamientos isotérmicos a 1400°, 1450° y 1500° C, durante 30 minutos. Finalizados los tratamientos térmicos las muestras extraídas del horno se enfriaron al aire.

Los clínteres así obtenidos se molieron a tamaño inferior a 63 μm , se determinó su contenido en cal libre de acuerdo a la Norma UNE 80243:2002 [1] y se caracterizaron mineralógicamente por FTIR y por difracción de rayos X (DRX), realizando también el análisis cuantitativo por el método de Rietveld de uno de ellos. Porciones de los clínteres se embutieron en resina, se cortaron, se pulieron y se estudiaron por microscopía óptica de luz reflejada. El estudio morfológico-textural se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

En la **Tabla A.7.2.1.** se muestra el análisis químico del neutral realizado por fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla A.7.2.1. Composición química del neutral. Análisis elemental realizado por FRX (% en peso)
N: Neutral

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	TiO ₂	ZnO	Mn ₂ O ₃	SrO	PC*
N.	5,08	1,88	0,39	48,11	0,45	0,40	0,01	0,10	0,15	0,02	0,05	0,06	0,01	0,01	43,28
	$\pm 0,08$	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 0,62$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,01$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,03$	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	$\pm 0,85$

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

Destaca el elevado contenido en óxido de calcio (48 %) y la elevada pérdida por calcinación a 1000° C (43 %).

A continuación se extrajeron 3 muestras del crudo con neutral fabricado cada hora (un promedio de las muestras extraídas en la alimentación, en el molino y de una muestra puntual), en la **Tabla A.7.2.2.** se muestra el resultado del análisis elemental realizado por FRX y en la **Tabla A.7.2.3.** sus respectivos módulos (Ms, Mf y LSF).

Tabla A.7.2.2. Composición química de los crudos con neutral realizado por FRX (mayoritarios) e ICP (minoritarios)

1: Promedio molino 2: Promedio alimentación 3: Muestra puntual

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	PC*
<i>1</i>	13,14	4,50	1,82	42,95	1,15	0,21	0,05	0,60	0,17	0,06	0,01	35,29
<i>2</i>	13,27	4,53	1,81	42,62	1,17	0,26	0,05	0,61	0,17	0,06	0,01	35,40
<i>3</i>	12,47	4,20	1,67	43,62	1,12	0,22	0,04	0,54	0,15	0,08	0,01	35,82

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

(ppm)	ZrO ₂	P ₂ O ₅	BaO	Cr ₂ O ₃	CuO	MnO	SrO	ZnO	V ₂ O ₃	NiO
<i>1</i>	20,26	779,11	351,71	43,85	56,33	187,23	319,3	149,36	36,78	29,31
<i>2</i>	67,54	607,25	642,00	43,85	56,33	213,05	277,91	93,35	58,84	35,17
<i>3</i>	60,79	1065,54	195,39	51,16	62,59	206,59	449,39	99,57	66,20	29,31

Tabla A.7.2.3. Valores de los módulos de los clínkeres con neutral

MÓDULOS CLÍNKERES	Ms	Mf	LSF
<i>Promedio molino</i>	2,08	2,47	99,22
<i>Promedio alimentación</i>	2,09	2,50	97,53
<i>Muestra puntual</i>	2,12	2,51	106,5

La composición química de los crudos (**Tabla A.7.2.2.**) es muy parecida en los óxidos mayoritarios, sin embargo en los minoritarios tales como ZrO₂, P₂O₅, BaO, SrO y V₂O₃ difieren bastante.

El grado de saturación de cal [LSF] (**Tabla A.7.2.3.**) de los crudos tiene valores muy elevados, ya que al ser crudos industriales, han de tener cal suficiente para reaccionar con los óxidos ácidos de las cenizas del coque de petróleo.

En las **Figuras A.7.2.1.1.** y **A.7.2.1.2.** se muestran los DSC/TG del crudo molins (tomado como referencia), y de los crudos con neutral durante el calentamiento.

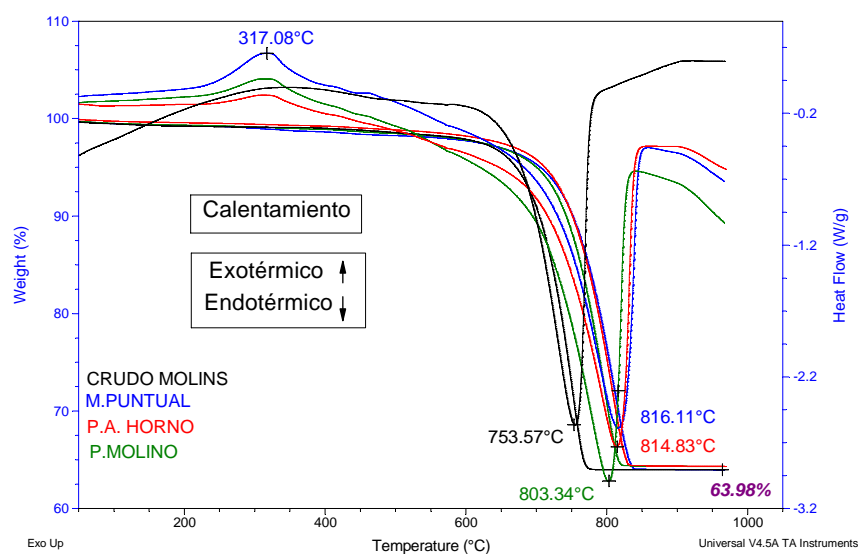


Figura A.7.2.1.1. DSC/TG del crudo molins (en negro) y de los crudos con neutral (azúl, rojo y verde) durante el calentamiento hasta 1000° C.

La señal exotérmica que aparece en los crudos con neutral a 317° C, se debe a la combustión de la materia orgánica y la señal endotérmica entre (580-880° C) se debe a la descarbonatación tanto en el crudo molins como de los crudos con neutral [2]. Se produce un desplazamiento de la señal de carbonatación desde 753° C en el crudo de molins a \approx 810° C en las otras muestras.

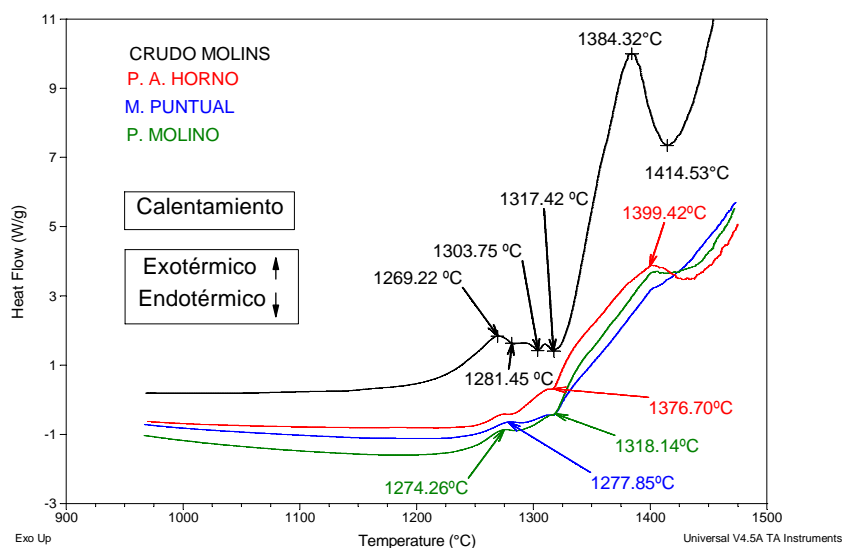


Figura A.7.2.1.2. DSC del crudo molins (en negro) y de los crudos con neutral (azul, rojo y verde), durante el calentamiento (950° C-1350° C).

Las señales exotérmicas entre (1210°-1290° C) podrían atribuirse a las reacciones en estado sólido y a la progresiva formación de C_2S (belita), $C_{12}A_7$, C_4AF y C_3A [3]. En la curva DSC del crudo molins aparece una fuerte señal exotérmica (1384° C) que sin embargo no aparece tan fuerte en los crudos con neutral y a 1269° C aparece una señal exotérmica en el crudo molins al igual que en los crudos con neutral.

Las señales endotérmicas asociadas a la formación del fundido en el clinker [2,3], aparecieron a igual temperatura en todos los crudos ($\approx 1300^\circ C$).

Se tomaron 3 muestras del clinker con neutral (2 muestras promedio de la alimentación (C.A.M.4C (5) y C.A.M.4C (6)) y una muestra promedio del horno (PCH3O)) y se realizó su análisis elemental mediante FRX e ICP (Tabla A.7.2.4.).

Tabla A.7.2.4. Composición química de los clínkeres con neutral realizado por FRX (mayoritarios) e ICP (minoritarios)
1: C.A.M.4C (5) 2: C.A.M.4C (6) 3: PCH3O

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	PC*	Ms	Mf	LSF
1	19,76	4,55	3,49	66,62	1,62	1,37	0,10	0,90	0,23	0,08	0,00	0,22	2,46	1,30	105,80
2	19,65	4,87	3,39	64,37	1,78	2,36	0,12	1,20	0,23	0,07	0,00	0,20	2,38	1,44	102,23
3	19,12	4,34	3,56	64,78	1,50	2,67	0,12	1,42	0,23	0,08	0,00	0,18	2,42	1,22	106,26

PC*: pérdida por calcinación a 1000° C

Nota: Hemos restado el SO₃ en los clínkeres.

(ppm)	ZrO ₂	P ₂ O ₅	BaO	Cr ₂ O ₃	CuO	MnO	SrO	ZnO	V ₂ O ₃	NiO
1	94,55	1191,58	189,81	73,08	93,88	284,07	443,47	105,79	500,18	93,78
2	108,06	916,6	234,47	73,08	175,25	374,45	543,99	112,02	441,33	117,22
3	87,80	1099,92	251,22	80,39	68,85	271,15	437,56	112,02	345,13	93,78

Los tres clínkeres tienen composiciones químicas muy similares en cuanto a los óxidos mayoritarios, con elevada cantidad de CaO y SO₃ y presentan variaciones en los óxidos minoritarios excepto en Cr₂O₃ y ZnO.

En la **Tabla A.7.2.5.** se muestran los valores de CaO libre de los clínkeres con neutral.

Tabla A.7.2.5. Valores de CaO libre de los clínkeres (% en peso)

C.A.M.4C (5)	C.A.M.4C (6)	P.C.H.3O
2,12 %	0,85 %	0,86 %

El clínker **C.A.M.4C (5)** presenta % CaO libre mucho mayor (más del doble) que el resto de los clínkeres.

En el espectro FTIR de los clínkeres con neutral (**Figura A.7.2.1.3.**) se observa una banda de vibración de tensión de los OH a 3436 cm^{-1} y otra de deformación H-O-H hacia 1635 cm^{-1} del agua. Hacia 1430 cm^{-1} aparece la banda de tensión asimétrica ν_3 de los enlaces C-O de la calcita. La banda intensa que aparece en la zona de vibración de tensión Si-O de los silicatos hacia 924 cm^{-1} , con un hombro a la derecha a 880 cm^{-1} es característico de la alita y la belita. Los clínkeres tienen además en esta zona una banda aguda de intensidad media a 1116 cm^{-1} , y otra banda a 617 cm^{-1} que corresponde a la zona de vibración de tensión ν_3 S-O y de deformación ν_4 O-S-O de sulfatos. La banda a 523 cm^{-1} es característica de los dos silicatos cálcicos y la de 453 cm^{-1} es característica de las vibraciones Al-O del C_3A .

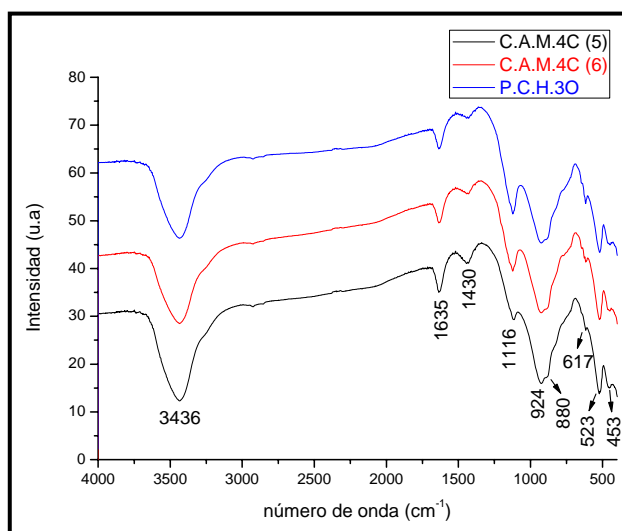


Figura A.7.2.1.3. Espectro FTIR de los clínkeres con neutral.

Estos espectros son similares al de un clinker de cemento tradicional.

El análisis por difracción de rayos X de los clínkeres elaborados con neutral (**Figura A.7.2.1.4.**), muestran la presencia de alitas, belitas, cal $[\text{CaO}]$, brownmillerita $[\text{Bw} = \text{C}_4\text{AF}]$ y aluminato tricálcico $[\text{C}_3\text{A}]$.

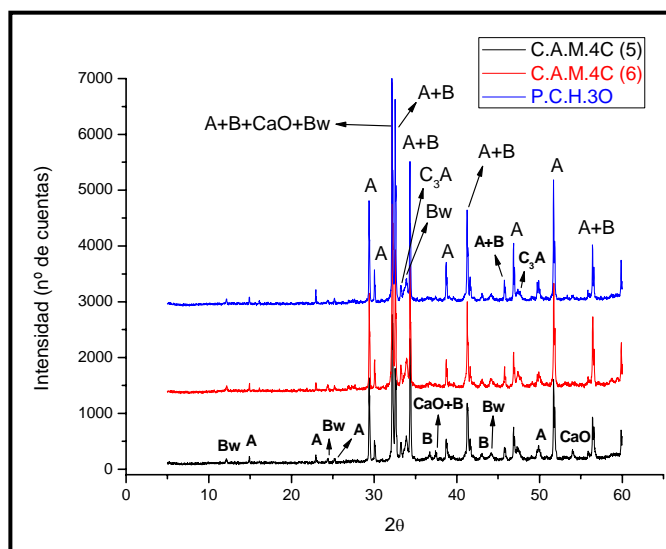


Figura A.7.2.1.2.4. DRX de los clínkeres con neutral. A= alita; B= belita; Bw= brownmillerita; CaO = óxido de calcio; C_3A = aluminato tricálcico.

El análisis cuantitativo de fases de la muestra **C.A.M.4C (5)** efectuados por el método de Rietveld, normalizados al 100% de las fases cristalinas (sin tener cuenta el contenido de material amorfo) se muestra en la **Figura A.7.2.1.2.5.** y **Tabla A.7.2.6.**

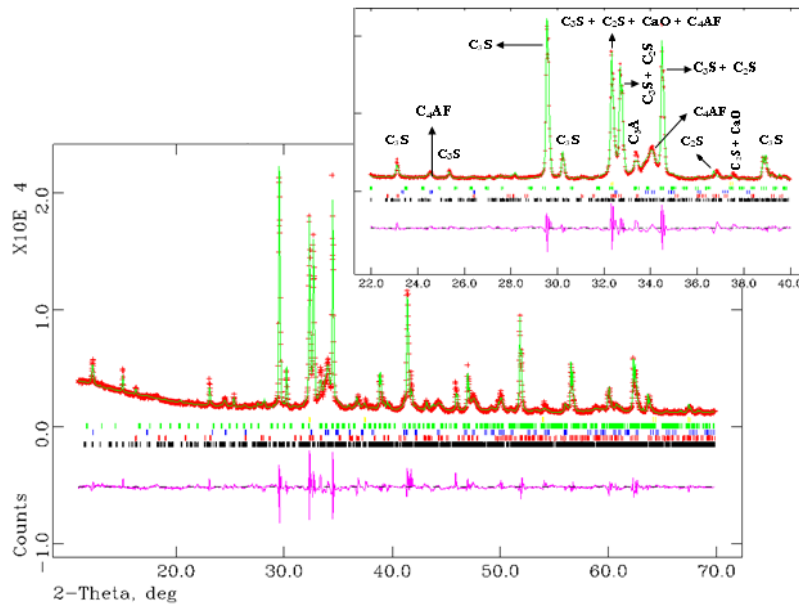


Figura A.7.2.1.2.5. Difractogramas de rayos-X de laboratorio experimental (+++), calculado (—) y curva diferencia (—) obtenido en el refinamiento de Rietveld del clinker **C.A.M.4C(5)**.

En la parte superior de cada difractograma, región seleccionada en donde se indican los picos principales de cada fase. El factor de desacuerdo final [4] fue $R_{wp} = 6,87 \%$ $R_{wp} = 7,06 \%$, valores aceptables ya que son bajos [5].

Tabla A.7.2.6. Análisis cuantitativo de fases de los clínkeres **C.A.M.4C(5)** a partir de DRX.

FASES (DRX RIETVELD)	CLINKER C.A.M.4C(5)	CLINKER C.A.M.4C(5) CON P*	CLINKER C.A.M.4C(5) (BOGUE)	CLINKER C.A.M.4C(5) (BOGUE) sin SO ₃
<i>C₃S</i> / % <i>mono</i>	72,7(2)	76,0(1)	80,66	76,75
<i>B-C₂S</i> / %	5,1(5)	4,7(4)	-4,10	-1,15
<i>C₃A</i> / % <i>orto</i>	3,9(2)	3,7(1)	6,20	6,20
<i>C₄AF</i> / % <i>orto</i>	17,5(2)	14,1(3)	10,60	10,60
<i>CaO</i> / %	0,8(1)	0,1(0)	2,12	
<i>Portlandita</i> / %		1,4(2)		

Con P*: con portlandita

Las 3 muestras de los clínkeres con neutral se estudiaron por microscopía óptica y electrónica.

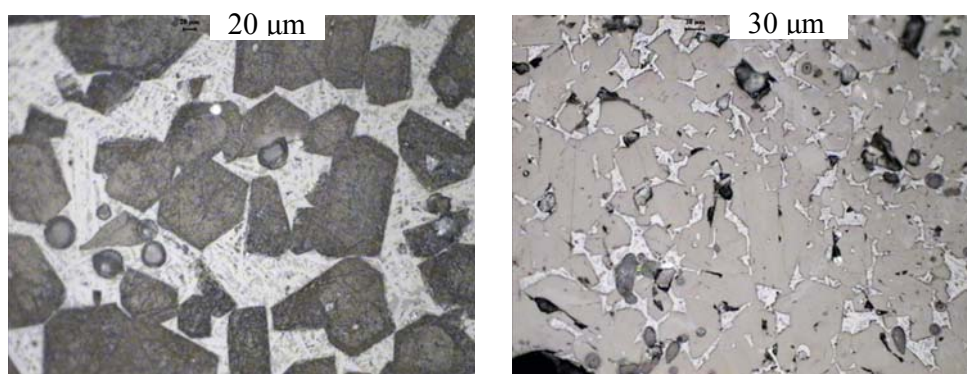


Fig. A.7.2.1.2.6. y A.7.2.1.2.7. Microscopía óptica del Clinker con neutral C.A.M.4C (5).

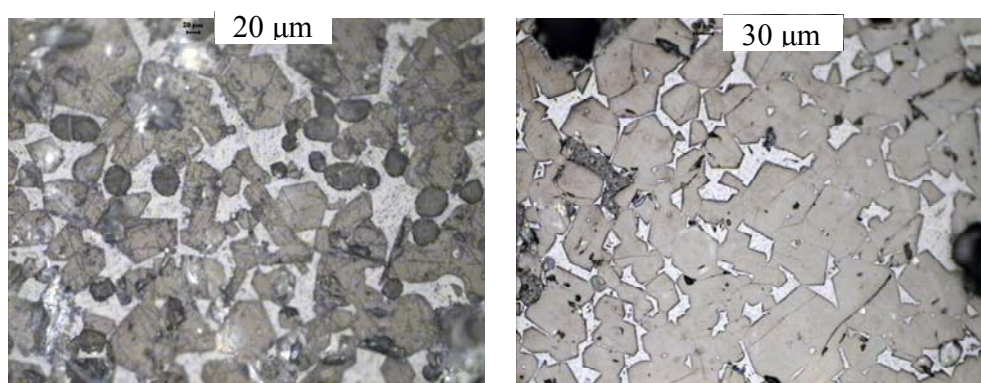


Fig A.7.2.1.2.8. y A.7.2.1.2.9. Microscopía óptica del Clinker con neutral C.A.M.4C (6).

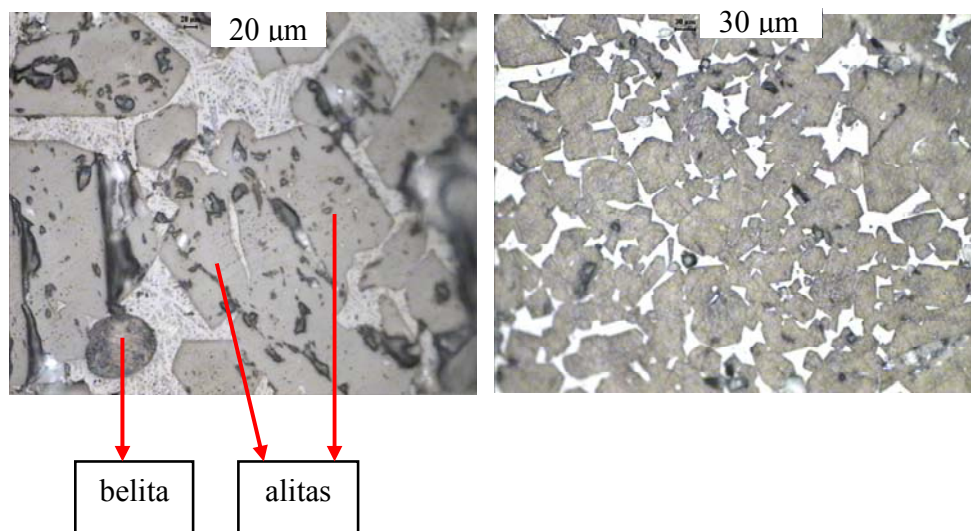


Fig A.7.2.1.2.10. y A.7.2.1.2.11. Microscopía óptica del Clinker con neutral PCH3O.

En todos ellos (**Figuras A.7.2.1.2.6.- A.7.2.1.2.11**), se observa mediante microscopía óptica, que presentan alitas bien formadas, una distribución de fases homogénea y muy poca cantidad de belitas.

Se estudiaron los clínkeres por SEM/EDX para conocer la composición elemental de sus fases, para ello se utilizaron las muestras pulidas y ya estudiadas por microscopía óptica. En la **Tabla A.7.2.7.** se muestran los resultados de los análisis en diferentes elementos expresados como óxidos en las fases alitas, CaO, aluminatos y ferritos y en las **Figuras A.7.2.1.2.12.- A.7.2.1.2.14.** se muestran las imágenes correspondientes a las alitas y al calcio.

Tabla A.7.2.7. Análisis químico obtenido por EDX de los clínkeres.

1: C.A.M.4C (5); 2: C.A.M.4C (6); 3: PCH3O

	ALITAS			CaO			ALUMINATOS			FERRITOS		
ÓXIDOS	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Na_2O	0,2(1)	0,1(1)	0,3(1)	0,7(5)	0,3(3)	0,8(4)	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MgO	1,1(1)	0,93(4)	1,3(1)	1,8(5)	1,5(4)	2,3(9)	12(3)	9(1)	15(2)	2,4(6)	2,7(6)	2,5(6)
Al_2O_3	0,6(2)	0,6(3)	0,78±1,25	0,4(2)	0,44±0,64	1,31±1,71	26(2)	25(1)	24,4(7)	22(1)	22,0(8)	22,9(9)
SiO_2	26,2(4)	25,5(2)	26,2(9)	0,7(2)	0,5(4)	0,8(5)	6,5(8)	5,1(2)	6,7(4)	5,3(3)	5,0(4)	5(1)
SO_3	0,5(2)	0,5(1)	0,5(2)	0,1(1)	0,3(2)	0,3(3)	0,20±0,32	0,7(2)	0,8(2)	0,18±0,13	1,7(6)	0,7(1)
K_2O	0,56(5)	0,46(8)	0,6(1)	0,57(9)	0,5(1)	1,0(3)	1,5(4)	0,6(1)	0,8(1)	0,6(2)	1,0(4)	0,7(1)
CaO	70,4(2)	71,0(4)	70(1)	95(1)	96(2)	93(5)	48(3)	51(1)	48(8)	49(4)	49,7(3)	48,6(4)
Fe_2O_3	0,5(2)	0,9(1)	0,8(6)	0,3(3)	0,43±0,48	0,88±1,09	6(2)	8(1)	5(2)	21(1)	18(1)	19(1)

Los resultados indican que la fase de CaO solubiliza más el Mg, Na y el Ca, los aluminatos solubilizan más el Mg mientras que los ferritos solubilizan más el Fe como cabía esperar.

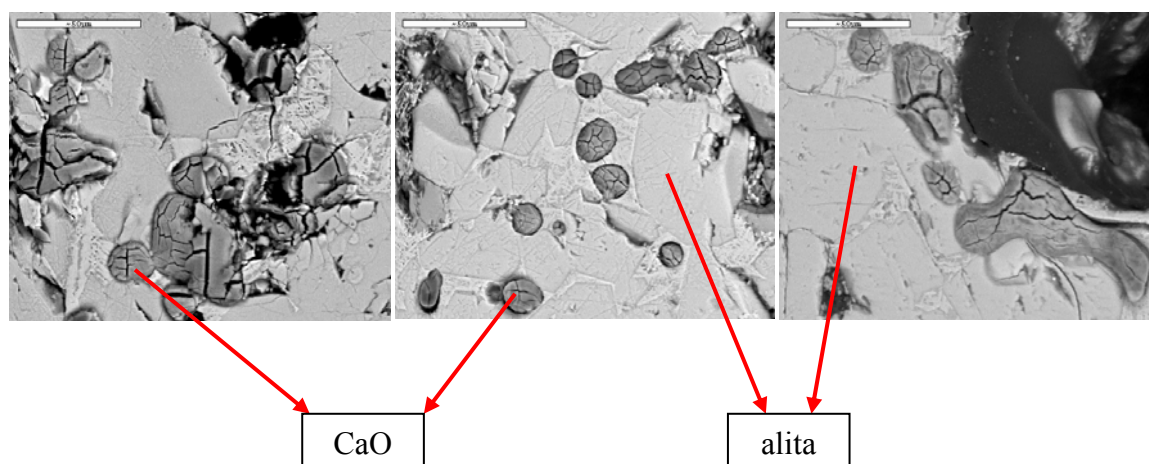


Figura A.7.2.1.2.12. Micrografías BSE de los clínkeres con neutral (1X750). C.A.M.4C (5) (izquierda); C.A.M.4C (6) (centro); PCH3O (derecha).

Por último se realizó una caracterización química del cemento obtenido mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla A.7.2.8. Análisis químico del cemento realizado por FRX (% en peso)

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	PC*
CEM II A-L	17,51	4,66	3,37	61,46	1,91	3,36	0,09	0,87	0,23	0,07	0,00	6,35
	±0,21	±0,10	±0,06	±0,80	±0,06	±0,68	±0,01	±0,23	±0,00	±0,00	±0,00	±0,03

Los resultados obtenidos para el cemento utilizando neutral como materia prima, son muy parecidos a los obtenidos con un cemento tradicional.

Se ha comprobado industrialmente que se puede sustituir el neutral (aproximadamente 5 %) por caliza en los crudos de cemento y no se producen modificaciones ni en los clínkeres ni en el cemento producido en relación al industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNE 80243:2002. Método de ensayos de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre; Método del etilenglicol
- [2] Kakali G., Parissakis G., Bouras D., (1996) “A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide”, Cement and Concrete Research, 26, pp.1473-1478.
- [3] Puertas F., García-Díaz I., Barba A., Gazulla M.F., Palacios M., Gómez M.P., Martínez-Ramírez S., (2008) “Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production”, Cement and Concrete Composites, 30, pp. 798-805.
- [4] McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D., Scardi P., (1999) “Rietveld refinements guidelines”, Journal of Applied Crystallography, 32, pp.36-50.
- [5] De la Torre M.A.G. (2003) “Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld”, Tesis Doctoral.

ARTÍCULOS

ARTÍCULOS

1- “Utilización de lodos de EDAR tratados con cal como materia prima alternativa en la fabricación de clínker”, Cemento- hormigón, N°. 936, enero/febrero 2010, pp. 66-76.

M. Guillem, C. Fos, M.T. Blanco-Varela, N. Husillos Rodríguez.

2- “Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions”, Cement and Concrete Research, Volume 40, Issue 5, May 2010, pp. 778-786.

N. Husillos Rodríguez, S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, M. Guillem, J. Puig, E. Larrotcha, J. Flores

3- “Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture”, Cement and Concrete Composites, Volume 33, Issue 2, February 2011, pp.267-275.

N. Husillos Rodríguez, S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela, M. Guillem, J. Puig, E. Larrotcha, J. Flores

4- “Evaluation of a lime-mediated sewage sludge stabilisation process. Product characterisation and technological validation for its use in the cement industry”,

Waste Management, (ACEPTADO).

N. Husillos Rodríguez; R. Granados, M.T. Blanco-Varela, J.L. Cortina, S. Martínez-Ramírez, M. Marsal, M. Guillem, J. Puig, C. Fos, E. Larrotcha, J. Flores

Utilización de lodos de EDAR tratados con cal como materia prima alternativa en la fabricación de clínker.

Manel Guillem. *Director de Calidad, Cementos Molins Industrial, S.A.*

Carla Fos. *Responsable de Innovación Medioambiental, Cementos Molins Industrial, S.A.*

María Teresa Blanco Varela. *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC).*

Nuria Husillos Rodríguez. *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC).*

Cementos Molins Industrial está estudiando la aplicación industrial de una nueva materia prima alternativa que podría aportar el componente calizo en el proceso de fabricación de clínker. Esta iniciativa se engloba dentro del proyecto Cenit liderado por Aguas de Barcelona "Sostaqua: Desarrollos tecnológicos hacia un ciclo urbano del agua auto-sostenible".

La dedicación de Cementos Molins Industrial dentro del proyecto consiste en estudiar la contribución de la industria del cemento en el ciclo urbano del agua. Así, el material objeto de estudio, que recibe el nombre de Neutral, se obtiene a partir del tratamiento de lodos de aguas residuales con cal.

En el presente estudio, se ha contado con la colaboración del Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (en adelante IETcc), que ha realizado una caracterización química y mineralógica del Neutral, así como ensayos de clinkerización sustituyendo la caliza del crudo por Neutral, analizándose el clínker obtenido.

A raíz de los resultados de los diversos ensayos, se ha llegado a la conclusión, desde una posición teórica, de que el Neutral puede ser introducido en el proceso de fabricación de clínker como aportador de calcio, sustituyendo (total o parcialmente) a la caliza. Esta sustitución aportaría dos importantes ventajas al proceso de clinkerización: la reducción del consumo de recursos naturales y la reducción de la emisión de CO₂.

Introducción

El presente trabajo surge a partir de la necesidad de encontrar alternativas a la gestión que se sigue actualmente con los lodos generados en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (en adelante lodos de EDAR), que suponen un problema debido a la gran cantidad que se generan y al sobrecoste que supone su gestión para el tratamiento de depuración de las aguas residuales generadas en los núcleos urbanos.

En el citado contexto, Cementos Molins Industrial (en adelante CMI) está estudiando la aplicación industrial de una nueva materia prima alternativa que pueda aportar el componente calizo en el proceso de fabricación de clínker. Esta iniciativa se engloba dentro del proyecto Cenit liderado por Aguas de Barcelona "Sostaqua: Desarrollos tecnológicos hacia un ciclo urbano del agua auto-sostenible." La dedicación de CMI dentro del proyecto consiste en estudiar la contribución de la industria del cemento en dicho ciclo. Así, esta materia prima alternativa, que recibe el nombre de Neutral, se obtiene a partir del tratamiento de lodos de EDAR con cal.

En líneas generales, los procesos de depuración de las aguas residuales consisten en separar y extraer (mediante distintos procedimientos y tanto como sea posible) las materias disueltas y en suspensión presentes en las aguas residuales a consecuencia de sus usos. Los lodos de depuradora son el principal residuo generado en los citados procesos y están formados por las materias, más o menos transformadas, que se han logrado separar del agua. Así, una simplificación extrema de una EDAR correspondería a una instalación en la que existe una corriente de entrada de agua residual y dos corrientes de salida, una de agua depurada y otra de lodos de depuración.

En Cataluña, actualmente, operan 335 EDARs que tratan unos 659 hm³ de agua residual al año. Durante el 2007 se generaron del orden de 593.000 t de lodos con una sequedad media del 24% (lo que equivale a 143.000 t de materia seca). Los costes asociados a la gestión de los lodos de EDAR supusieron del orden de 389 millones de euros.

En estos momentos, las principales vías de gestión seguidas para los lodos de EDAR son:

- Aplicación a los suelos como valorización agrícola o en usos como la restauración de actividades extractivas y terrenos marginales, jardinería, etc., (aproximadamente el 84%).
- Valorización energética (aproximadamente el 5%).
- Deposición en vertedero controlado (el 11% aproximadamente).

No obstante, la previsión de una generación cada vez mayor de lodos de EDAR debida al aumento de la cantidad de agua residual sometida a tratamiento de depuración (se prevé un aumento de un 5% de la cantidad de lodos generados en los próximos 5 años), hace imprescindible la búsqueda de nuevas alternativas para la gestión de este subproducto.

En el presente trabajo se contempla una alternativa de tratamiento de los lodos de EDAR que permitiría la obtención de

un producto susceptible de ser utilizado en la industria cementera como aportador de calcio en la fabricación del clínker.

El tratamiento estudiado se basa, principalmente, en someter los lodos de EDAR a un proceso físico-químico junto con cal (Óxido de Calcio) en una proporción aproximada de 5:1. La humedad presente en los lodos, en contacto con la cal, provoca reacciones de hidratación de ésta. Las reacciones son exotérmicas y conllevan la oxidación de la materia orgánica contenida en los lodos y la evaporación de parte de su contenido en agua. Como resultado, se obtiene un producto seco, pulverulento e inerte que contiene, aproximadamente, un 70% de Ca(OH)_2 : el Neutral. Al mismo tiempo, se produce una reducción de, aproximadamente, el 60% de la masa respecto a los lodos de entrada.

Por lo tanto, este tratamiento permite solventar dos de los principales problemas que presentan los lodos de EDAR: su elevado contenido en agua y su posible actividad biológica (hechos que dificultan su manipulación y transporte) y lo hace de forma ventajosa respecto a otros tratamientos utilizados actualmente ya que éste requiere un menor aporte energético, una instalación de tratamiento menos compleja y la eliminación de agentes patógenos es prácticamente total (comparado, por ejemplo, con el secado térmico, tratamiento más extendido en la actualidad).

En el presente estudio se analiza la posible utilización del Neutral como materia prima alternativa en la fabricación de crudo de clínker. Para ello, los pasos que se han seguido han sido:

- 1) Realizar una caracterización del Neutral desde el punto de vista químico, físico y estructural.
- 2) Llevar a cabo la caracterización de las materias primas habituales en la fabricación de crudo y la caracterización de un crudo industrial.
- 3) Elaborar un estudio de la aptitud a la cocción de un crudo industrial elaborado en el laboratorio al que se le ha sustituido la caliza por Neutral. Para ello se ha realizado la caracterización química, física y estructural del clínker obtenido a partir del crudo con Neutral y se ha comparado su caracterización y propiedades con las del clínker industrial.

- 4) Realizar un estudio de prevención de riesgos en la manipulación y utilización de Neutral.

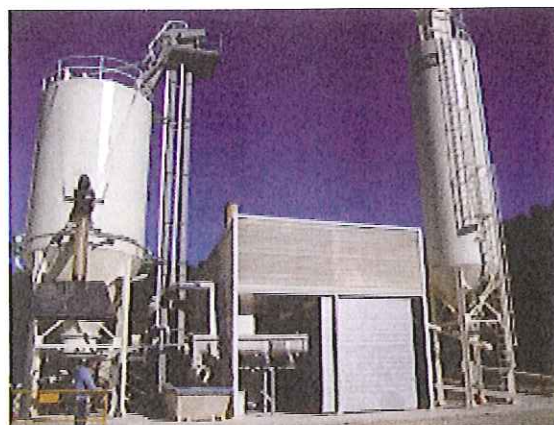
En estos momentos, se está preparando la realización de una prueba industrial que consistirá en la introducción de Neutral en la molienda de crudo en diferentes proporciones. Con esta prueba se pretende estudiar el efecto del Neutral en el proceso industrial de clinkerización, en la calidad del clínker obtenido y en las emisiones generadas. Al mismo tiempo, se pretende valorar la posible afectación del uso del Neutral en las instalaciones cementeras.

Planta de producción de Neutral

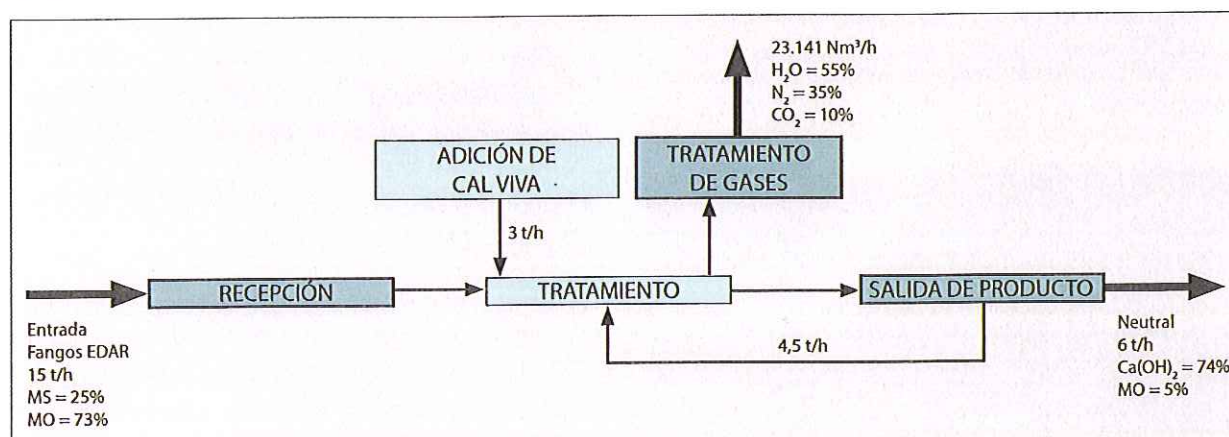
El tratamiento con cal al que se someten los lodos en el presente trabajo se lleva a cabo en una planta piloto situada en las instalaciones del depósito controlado de Coll Cardús en Vacarisses (Barcelona).

Las instalaciones de la planta constan de una tolva en la que se reciben los lodos y de la que sale un tornillo sin fin en el que se adiciona la cal. Este tornillo conduce los lodos hasta un reactor en el que se producen las reacciones de deshidratación y oxidación. Finalmente, se dispone de una unidad de maduración en la que la cal termina de reaccionar con los lodos y en la que el producto obtenido (Neutral) se homogeneiza y disminuye de temperatura.

■ Figura 1. Vista general de la planta piloto de tratamiento de los lodos.



■ Figura 2. Balance de materia del proceso de fabricación del Neutral.



(una parte del Neutral es reintroducida en el proceso para aumentar el rendimiento de la planta).

Para minimizar las emisiones del proceso a la atmósfera, la planta dispone, además, de un sistema de tratamiento de gases (Scrubber y filtro de mangas).

El balance de materia del proceso de fabricación del Neutral es el siguiente:

Los lodos introducidos contienen, aproximadamente un 75% de agua mientras que el contenido en agua del Neutral es del 5%, hecho que facilita su manipulación y transporte. Además, durante el proceso, se ha reducido la cantidad de materia orgánica desde más del 70% al 5%.

Estudio de viabilidad del neutral

En el presente trabajo se ha estudiado la viabilidad de introducir el Neutral en el proceso de fabricación de cemento. Por su composición, el Neutral se introduciría en el proceso como materia prima aportadora de calcio en el crudo en sustitución de caliza.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el primer paso que se ha llevado a cabo en la determinación de esta viabilidad ha sido la realización de una caracterización completa del Neutral. Posteriormente, se ha clinkerizado un crudo elaborado con materias primas convencionales (en adelante crudo de laboratorio) y otro crudo al que se le ha sustituido la caliza por Neutral (en adelante, crudo con Neutral) y se han caracterizado y comparado los clínkeres obtenidos.

Paralelamente, se ha llevado a cabo un estudio sobre los posibles riesgos sobre la salud que podría comportar la manipulación y utilización del Neutral.

1. Caracterización del neutral

El trabajo de caracterización del Neutral lo ha llevado a cabo el Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETcc) sobre distintas muestras tomadas en la planta de Vacarisses¹. También se ha caracterizado la cal utilizada en dicha planta para tratar los lodos de EDAR.

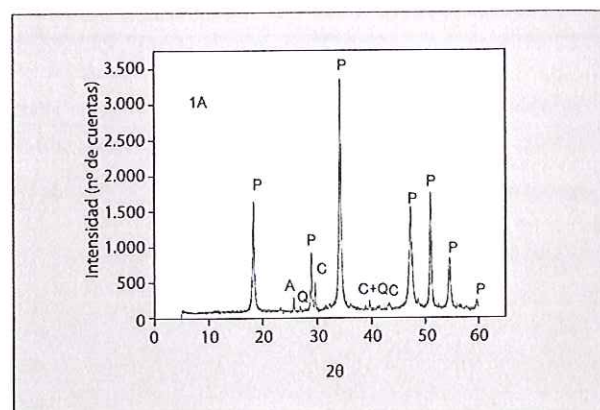
Los resultados de la caracterización son los que se muestran a continuación.

Caracterización mineralógica

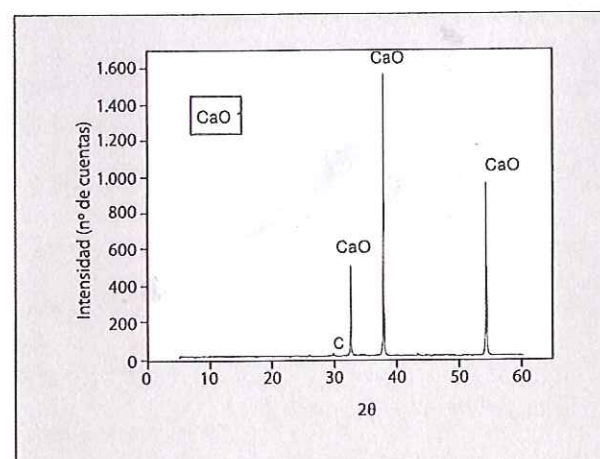
La caracterización mineralógica de las muestras se realizó a través de Rayos X y Espectroscopía IR (DRX y FTIR).

En el diagrama de DRX, las fases cristalinas identificadas son Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) mayoritariamente y Calcita (CaCO_3) en me-

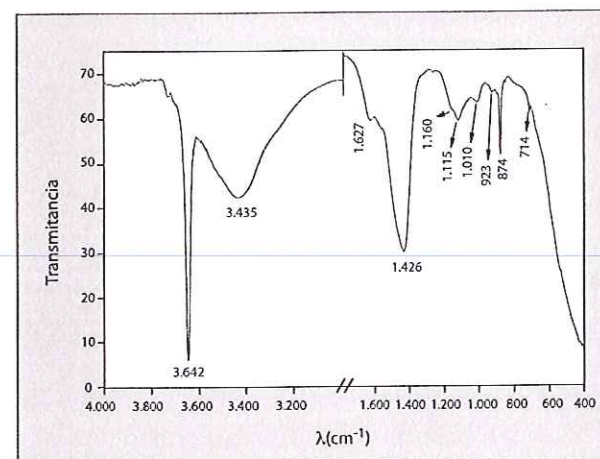
■ Figura 3. Difractograma de una muestra Neutral (P: portlandita, C: Calcita, A: Anhidrita, Q: Cuarzo).



■ Figura 4. Difractograma de la muestra de Cal (C: Calcita).



■ Figura 5. Espectro FTIR de la muestra de Neutral.

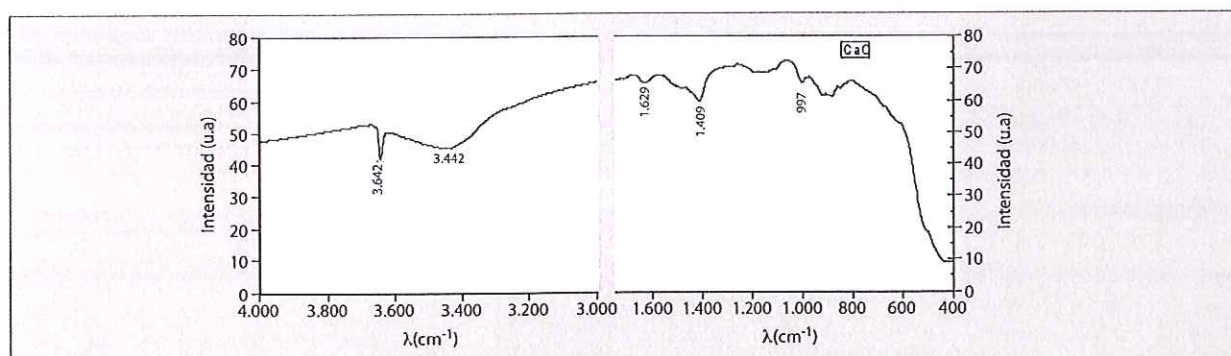


nor proporción. También se observan pequeñas cantidades de Anhidrita (CaSO_4) y de Cuarzo (SiO_2).

El difractograma de la muestra de cal presenta reflexiones de gran intensidad debidas al CaO y reflexiones de pequeña intensidad asignadas a la Calcita (CaCO_3).

NOTA ¹ Debido a la gran similitud obtenida en la caracterización de las distintas muestras, en el presente informe se presentan, únicamente, los resultados de una de ellas.

■ Figura 6. Espectro FTIR de la muestra de Cal.



■ Tabla 1. Análisis químico de la muestra de Neutral.

ANÁLISIS QUÍMICO	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Sulfatos (SO ₃) (%)
Neutral	1,32	0,00	0,89	63,01	1,02	1,30

■ Tabla 2. Pérdida de peso de las muestras a distintas temperaturas.

MUESTRA	100°C (24h)	100-550°C (11h)	550-1000°C (1h)
Neutral	4,19%	13,61%	15,58%
Cal	-2,13%	1,78%	1,96%

El espectro FTIR de la muestra de Neutral (ver Figura 5) presenta bandas de absorción en la zona de 3.000-4.000 cm⁻¹ debidas a vibraciones de tensión de enlaces O-H. La banda aguda a 3.642 cm⁻¹ es debida a vibraciones 1 O-H de los grupos hidroxilo de la Portlandita y la banda ancha a 3.435 cm⁻¹ se debe a las mismas vibraciones de los enlaces O-H en la molécula de agua. La vibración de deformación H-O-H del agua aparece a 1.627 cm⁻¹. Hacia 1.426, 876 y 712 cm⁻¹ aparecen las bandas de la calcita. En la zona de vibración de tensión de enlaces Si-O de silicatos o Si-O-Al de silicoaluminatos aparecen dos bandas hacia 1.006 y 923 cm⁻¹. Las bandas de 1.115 y 678 cm⁻¹ se asignan a vibraciones de tensión 3 de los enlaces S-O y de deformación O-S-O de la anhidrita.

El espectro FTIR de la cal utilizada en la elaboración del Neutral, Figura 6, presenta bandas de absorción de baja intensidad en la zona de 3.000-4.000 cm⁻¹ debidas a vibraciones de tensión de enlaces O-H. La banda aguda y poco intensa a 3.642 cm⁻¹ es debida a vibraciones 1 O-H de los grupos hidroxilos de la Portlandita, y la ancha a 3.435 cm⁻¹ a las mismas vibraciones de los enlaces O-H en la molécula de agua. La vibración de deformación H-O-H del agua aparece a 1.629 cm⁻¹. Hacia 1.409 cm⁻¹ aparece la banda de tensión de los enlaces C-O de la calcita. Estos resultados indican que la cal está ligeramente meteorizada.

Caracterización química

En lo que refiere al análisis químico, a continuación pueden observarse los resultados en los que se comprueba que el Neutral está constituido, principalmente, por Óxido de Calcio.

Se ensayaron también las pérdidas por calcinación. En la Tabla 2 se muestran las pérdidas observadas a 100 °C, 550 °C y 1.000 °C para las muestras de Neutral y de Cal.

La pérdida de peso de la muestra de Neutral a 100 °C se podrá interpretar como debida a la pérdida agua de humedad.

En el rango de 100-550 °C la pérdida de peso se debería a la combustión de materia orgánica y al agua procedente de la descomposición térmica de la portlandita.

La pérdida de peso del Neutral producida entre los 550 y los 1.000 °C, se interpreta como el CO₂ de los carbonatos que pierde la muestra.

Como puede observarse por su variación de peso en el rango de 550-1.000 °C, la muestra de cal tiene una pérdida de CO₂ de un 2%. Este CO₂ parece proceder de una carbonatación producida en el momento de secar el CaO a 100 °C en la estufa, hecho que explica el aumento de peso de la muestra en este rango. Dado este comportamiento de la muestra cal, cabe suponer que el producto Neutral puede, igualmente, experimentar carbonatación.

A fin de evitar la mencionada carbonatación en el proceso de secado se determinaron las pérdidas por calcinación a 550 °C y 1.000 °C, partiendo de una muestra de producto Neutral sin

■ Tabla 3. Pérdida de peso de la muestra a distintas temperaturas.

Muestra	550 °C (11h)	550-1.000 °C (1h)
Neutral	21,20%	10,53%

■ Tabla 4. Contenido en CaO de la muestra de Neutral.

Muestra	%CaO sobre calcinado	%CaO sobre original	%CO ₂ sobre original
Neutral	89,08	60,88	10,53

■ **Tabla 5. Cálculo del contenido de calcita, portlandita en la muestra de Neutral.**

Muestras	%CaO como CaCO ₃	%CaO como Ca(OH) ₂	%CaCO ₃ en Neutral	%Ca(OH) ₂ en Neutral	Humedad mat. orgánica e inorgánica
Neutral	13,38	47,5	23,88	62,74	13,38

secar a 100 °C y considerando la pérdida entre ambas temperaturas el %CO₂ procedente de la descomposición térmica de la calcita de la muestra (Tabla 3).

Posteriormente, se tomaron 4 gramos de muestra de producto Neutral y se calcinaron a 1.000 °C durante 1 hora. Sobre la muestra calcinada se determinó el %CaO mediante el método complexométrico (Norma EN 196-2:1994) (Tabla 4).

A partir de los datos de las Tablas 3 y 4 se puede calcular el contenido en Calcita y Portlandita del Neutral (Tabla 5). La muestra de Neutral² contiene un 24% en peso de Calcita y más del 60% en peso de Portlandita. En una aproximación, el resto a 100 se considera su contenido en humedad, sales inorgánicas y materia orgánica.

Caracterización térmica

Los diagramas ATD/TG de la muestra se realizaron en atmósfera de aire y de nitrógeno. En las Figuras 7 y 8 se muestran las curvas TG del producto Neutral haciendo el ensayo en corriente de aire y en atmósfera de nitrógeno respectivamente. En la Figura 9 se presentan juntos ambos diagramas TG. Las Figuras 10 y 11 muestran las curvas ATD/TG del producto Neutral en aire y en nitrógeno. Las Tablas 6 y 7 presentan los datos de pérdida de peso de los dos termogramas.

■ **Tabla 6. Pérdida de masa de producto Neutral en aire.**

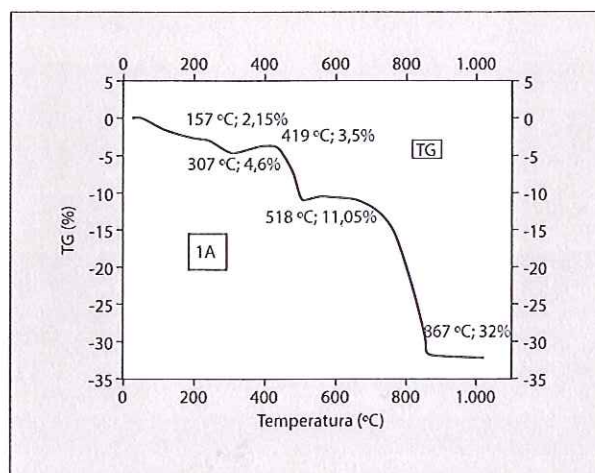
Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%) del TG	
38-157	2,22	Pérdida de agua
157-307	2,45	Combustión de materia orgánica
307-419	-1,1	Se carbonata la muestra
419-518	7,55	Pérdida de OH ⁻ de la Portlandita
518-867	20,95	Pérdida de CO ₂ de carbonatos

■ **Tabla 7. Pérdida de masa de producto Neutral en nitrógeno.**

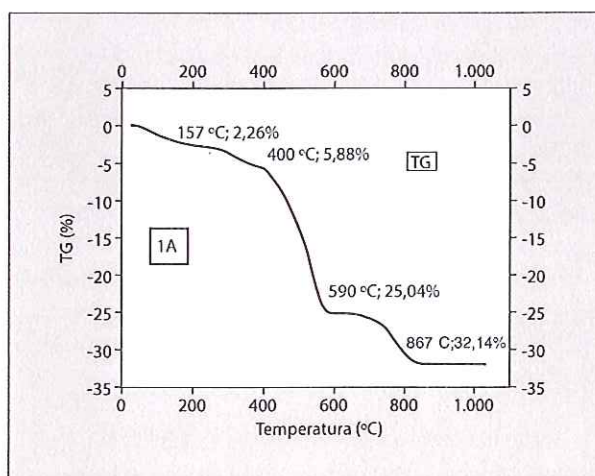
Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%) del TG	
38-157	2,19	Pérdida de agua
157-400	3,62	Pérdida de materia orgánica
400-590	19,16	Pérdida de OH ⁻ de la Portlandita y de mat orgánica
590-867	7,1	Pérdida de CO ₂ de carbonatos

NOTA ² Se considera negligible la cantidad de CaSO₄ en el neutral.

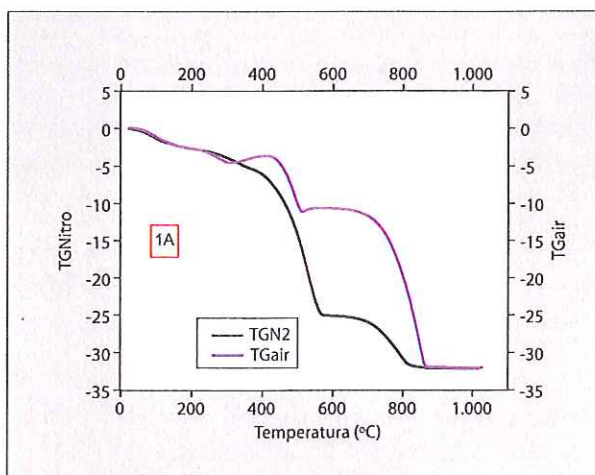
■ **Figura 7. TG del producto Neutral en aire.**



■ **Figura 8. TG del producto Neutral en Nitrógeno.**



■ **Figura 9. TG del Neutral en aire y en nitrógeno.**

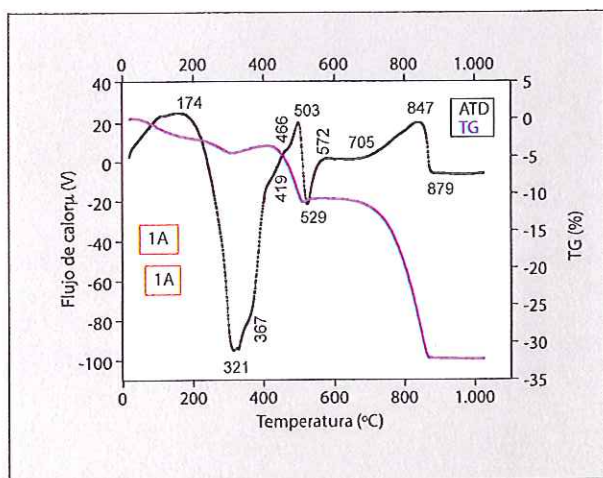


Se ha comprobado que al realizar el ATD/TG de las muestras en corriente de aire, éstas se carbonatan. La muestra de Neutral en aire, al igual que en nitrógeno, pierde el 32% de la masa a lo largo del ensayo (TG). En el transcurso del ensayo realizado en corriente de aire la muestra experimenta dos procesos, combustión de la materia orgánica y carbonatación de la Portlandita, que no ocurren en el ensayo realizado en atmósfera de nitrógeno.

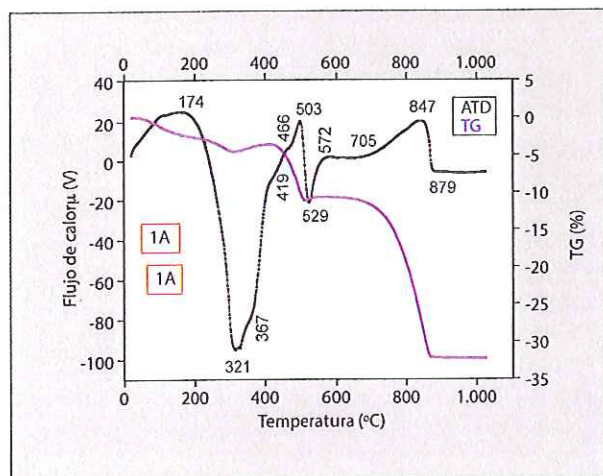
La carbonatación se demuestra por la diferente amplitud de la señal de pérdida de peso entre 600 y 1.000 °C en los termogramas hechos con aire (20,95%) y con nitrógeno (7,1%). Consecuentemente, en estos termogramas, se observa una diferencia substancial de pérdida de peso en el rango de deshidroxilación de la Portlandita (400-550 °C). En el TG de la muestra en aire, entre 307 y 419 °C no se produce pérdida de masa sino que ésta aumenta un poco debido a la reacción de la Portlandita con el CO_2 de la combustión de la materia orgánica.

La combustión de la materia orgánica es claramente observable en la curva del ATD realizado en corriente de aire por el fuerte pico exotérmico de máximo hacia 321 °C (Figura 10), ausente en el termograma realizado en atmósfera de nitrógeno (Figura 11).

■ Figura 10. ATD/TG del producto Neutral en aire.



■ Figura 11. ATD/TG del producto Neutral en nitrógeno.



Dicho pico exotérmico, sin embargo, es asimétrico y engloba la combustión y, además, la carbonatación de la Portlandita (hombro de 367 °C en el termograma de la Figura 10).

En la Figura 10 aparece una segunda señal exotérmica a 529 °C que se solapa con el pico endotérmico de deshidroxilación de la Portlandita (503 °C) y que podría ser indicativo de la carbonatación de la muestra, o bien de una nueva combustión. Las señales endotérmicas aparecen a 503 °C y 847 °C debidas a pérdida de OH^- de la portlandita y pérdida de carbonatos de calcita, respectivamente.

En el ATD de la muestra de Neutral realizado en atmósfera de nitrógeno (Figura 11), aparece una señal endotérmica bastante intensa a 535 °C debida a la descomposición térmica de parte de la materia orgánica y de la Portlandita; las 2 señales menos intensas a 760 °C y 801 °C, también endotérmicas, son debidas a la descomposición térmica del CaCO_3 . A su vez, en la curva TG se observan pérdidas entre 150 °C y 400 °C, aproximadamente, que se interpretan como debidas a la descomposición térmica de materia orgánica presente en la muestra.

Partiendo de los resultados de TG en atmósfera de nitrógeno, y transformando las pérdidas de CO_2 en la correspondiente Calcita, se puede concluir que esta muestra tiene, aproximadamente, un 16% de Calcita (en estos cálculos está sin duda sobreestimada la Portlandita ya que no se tiene en cuenta la parte de materia orgánica que se ha perdido entre 400 y 590 °C).

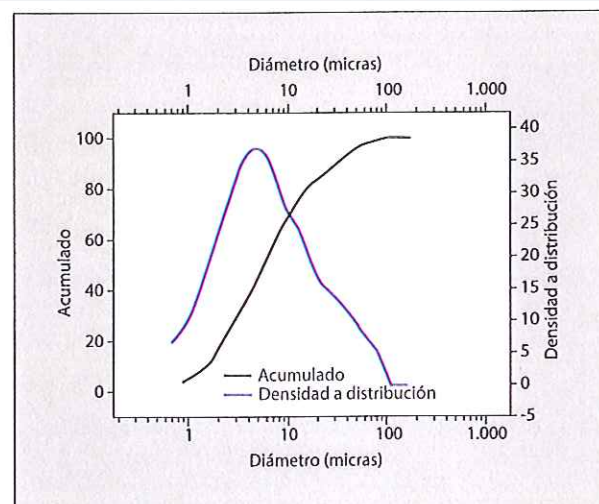
Caracterización física

La caracterización física se llevó a cabo mediante un estudio granulométrico por difracción de rayos láser.

En la Figura 12 se muestra la curva granulométrica y la distribución del tamaño de partícula de la muestra de Neutral.

En la Tabla 8 se presentan los datos de la granulometría por láser de la muestra de Neutral. Se observa que ésta tiene un pequeño

■ Figura 12. Curva granulométrica de Neutral y distribución del tamaño de partícula.



■ **Tabla 8. Diámetro de partícula a los que es inferior el 10%, 50% y 90% de la masa de la muestra de Neutral (D =diámetro).**

	10% de las partículas	50% de las partículas	90% de las partículas
$D(\mu\text{m})$ Neutral	<1,48	<5,75	<30,94

■ **Tabla 9. Peso específico de la muestra de Neutral.**

	Neutral
Peso específico (g/cm^3)	2,2065

tamaño de partícula, el 90% de las partículas tienen un diámetro inferior a $40 \mu\text{m}$, lo que la hace muy adecuada para ser utilizada como materia prima en la fabricación de cemento.

Se procedió, también, a la determinación del peso específico. En la Tabla 9 se muestra el peso específico de las muestras de producto Neutral.

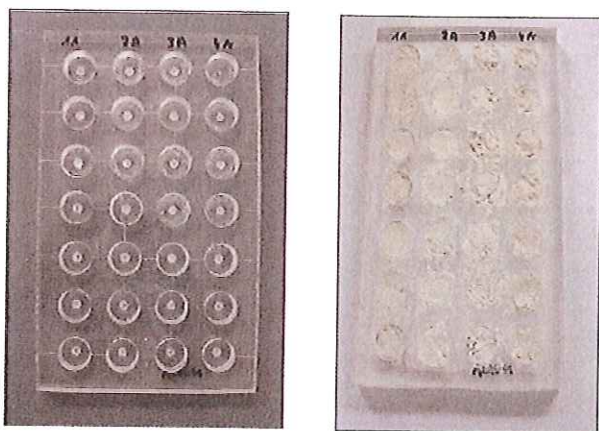
Se analizó, también, la estabilidad del producto Neutral frente al CO_2 . Para determinar la velocidad de carbonatación del producto Neutral se colocó una pequeña cantidad de diversas

muestras de este producto en una bandeja, tal y como se muestra en la Figura 13. La bandeja con las muestras se introdujo en una cámara de curado al 95% de humedad relativa y a una temperatura de 21°C . A tiempos determinados se extrajo una porción de cada muestra de producto Neutral y sobre las mismas se determinó la pérdida por calcinación a 550 y 1.000°C .

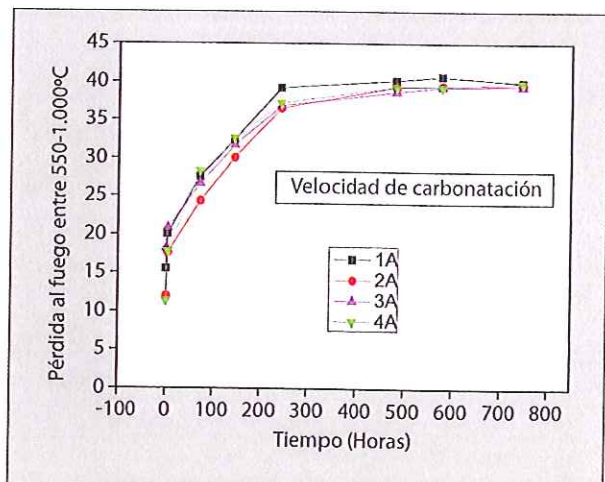
En la Figura 14 se representa el contenido en CO_2 (diferencia entre la pérdida por calcinación a 550 y 1.000°C) de la muestra en función del tiempo de ensayo.

Se observa una elevada carbonatación ya a primeras horas (de aproximadamente el 10%) que se mantiene prácticamente constante (en un 40%) a partir de las 240 horas.

■ **Figura 13. Bandeja utilizada para estudiar la estabilidad frente a la carbonatación del producto Neutral.**



■ **Figura 14. Contenido en CO_2 de las muestras de Neutral en función del tiempo.**



2. Caracterización de materias primas y de crudo industrial

Composición química de las materias primas

En la Tabla 10 se muestran los resultados de los análisis químicos de las materias primas estándar para la fabricación de crudo y del Neutral realizados por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

3. Aptitud a la cocción

Con la finalidad de comparar la aptitud a la cocción del producto Neutral con la de la caliza, se han clinkerizado crudos que contenían únicamente Neutral como principal aportador de Óxido de Calcio. La composición química se mantuvo igual a la del crudo de laboratorio preparado previamente.

Caracterización de los crudos calcinados

Se han clinkerizado, en el laboratorio, los crudos de laboratorio y crudo con Neutral fabricados siguiendo una rampa de calentamiento que simulaba una curva de calentamiento industrial y se han caracterizado los clínkeres obtenidos (clínker de laboratorio y clínkeres con Neutral, respectivamente).

En la Tabla 12 se muestran los valores de CaO libre del clínker de laboratorio y el clínker con Neutral.

En el espectro FTIR del clínker con Neutral (Figura 15) se observa una banda de poca intensidad hacia 3.642 cm^{-1} que es debida a vibraciones, O-H de los grupos hidroxilos, otra banda de vibración de tensión de los OH a 3.437 cm^{-1} y otra de deformación H-O-H hacia 1.635 cm^{-1} del agua. La banda más intensa aparece en la zona de vibración de tensión Si-O de los silicatos hacia 920 cm^{-1} , con dos hombros pequeños a la derecha, el primero a 875 cm^{-1} y el segundo a 844 cm^{-1} característicos de

■ Tabla 10. Análisis químicos de las materias primas (FRX).

	NEUTRAL	ARCILLA	CALIZA	ARENISCA
PF (%)	31,66	20,60	40,70	2,61
SiO ₂ (%)	1,32	37,10	5,00	88,60
Al ₂ O ₃ (%)	0,00	10,60	2,40	2,90
Fe ₂ O ₃ (%)	0,89	4,23	0,74	2,67
CaO (%)	63,01	18,70	50,00	2,20
MgO (%)	1,02	4,25	0,63	0,14
Na ₂ O (%)	0,09	0,23	0,03	0,03
K ₂ O (%)	0,10	2,39	0,44	0,39
TiO ₂ (%)	--	0,46	0,11	0,19
MnO (%)	0,006	0,05	0,01	0,05
P ₂ O ₅ (%)	0,27	0,11	0,03	0,09
Sulfatos (SO ₃) (%)	1,30	1,09	0,10	<0,01

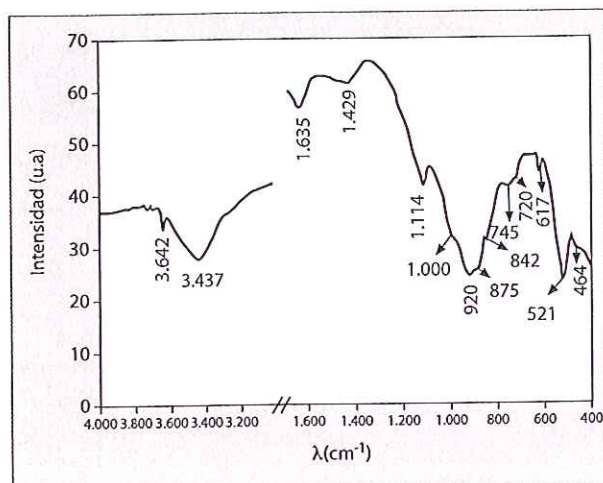
■ Tabla 11. Dosificación del crudo utilizando Neutral como materia prima.

	Caliza	Neutral	Arcilla	Arena	Min. Hierro	Crudo Final	Clínker Final
P.F.	40,70	31,66	20,60	2,61	0,50	27,59	0,00
SiO ₂	5,00	1,32	37,10	88,60	0,00	14,07	19,43
Al ₂ O ₃	2,40	0,00	10,60	2,90	0,00	3,78	5,22
Fe ₂ O ₃	0,74	0,89	4,23	2,67	96,00	2,45	3,39
CaO	50,00	63,01	18,70	2,20	0,00	46,96	64,86
MgO	0,63	1,02	4,25	0,14	0,00	2,17	2,99
% Basc	0,00	63,95	35,65	0,00	0,39	100,00	
SC	$CaO \cdot 100 / (2,8 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3)$						103,32
MF	Al_2O_3 / Fe_2O_3						1,54
MS	$SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$						2,25

■ Tabla 12. Valores de CaO libre de los crudos calcinados.

Muestra	CaO libre (% en peso)
Clínker de laboratorio	7,80
Clínker con Neutral	4,05

■ Figura 15. Espectro FTIR del clínker con Neutral.



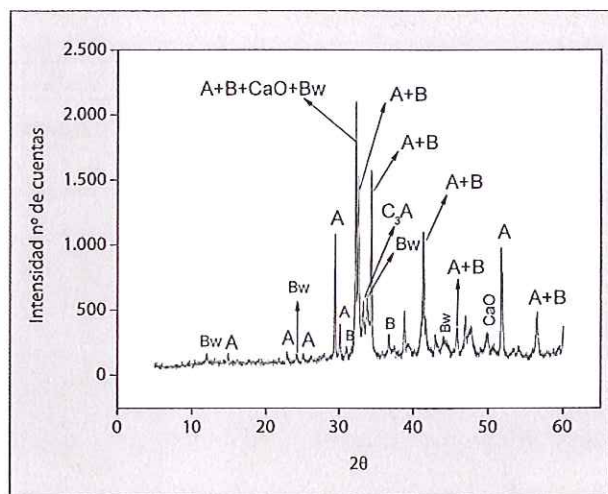
la alita y la belita y un tercer hombro a la izquierda a 1.000 cm⁻¹ característico de belita. El clínker tiene además en esta zona, una banda aguda de intensidad media a 1.116 cm⁻¹ y otra banda a 620 cm⁻¹ debida a sulfatos.

Adicionalmente, aparece una señal a 745 cm⁻¹ y a 714 cm⁻¹ características de vibraciones Al-O de ferritos y aluminato tricálcico. La banda a 521 cm⁻¹ es característica de los dos silicatos cálcicos y la de 464 cm⁻¹ es característica de las vibraciones Al-O del C₃A.

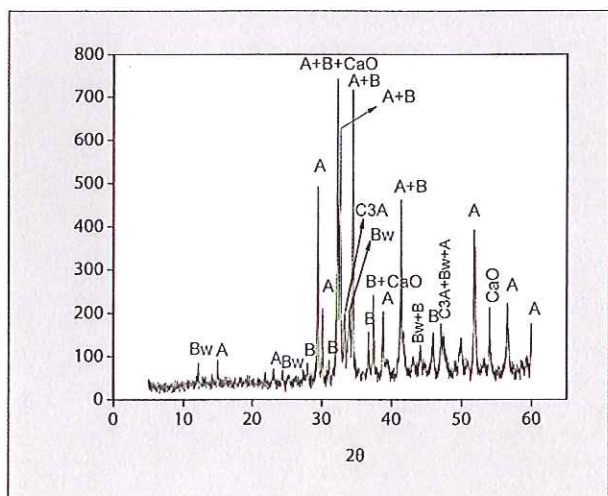
El análisis por difracción de Rayos X del clínker elaborado con Neutral (Figura 16), muestra la presencia de Alitas, Belitas, Cal [CaO], Brownmillerita [C₄AF] y aluminato tricálcico [C₃A], también de sulfatos.

Si se comparan los resultados obtenidos por DRX y FTIR del clínker con Neutral con los resultados del clínker de laboratorio (Figuras 17 y 18), se concluye que el clínker con Neutral obtenido presenta una composición mineralógica adecuada en cuanto a sus fases mayoritarias.

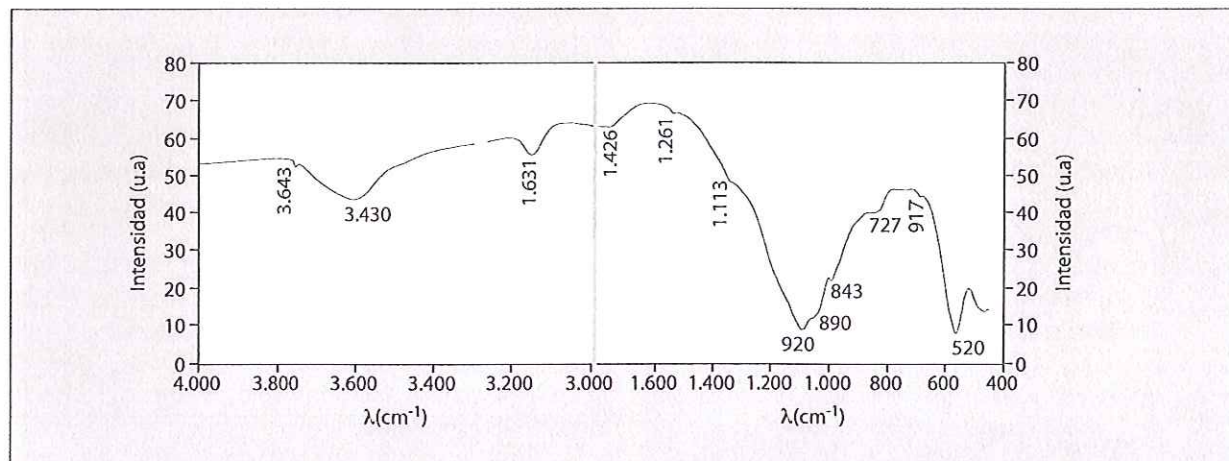
■ Figura 16. DRX del clinker con Neutral (A=alita; B=Belita; Bw=Brownmillerita; CaO=óxido de calcio; C₃A=aluminato tricálcico).



■ Figura 17. DRX del clinker de laboratorio (A=alita; B=Belita; Bw=Brownmillerita; CaO=óxido de calcio; C₃A=aluminato tricálcico).



■ Figura 18. Espectro FTIR del clinker de laboratorio.



4. Análisis de prevención de riesgos

Paralelamente al estudio de viabilidad del uso de Neutral como sustituto de la caliza, se ha llevado a cabo un estudio del riesgo que la utilización del Neutral puede ocasionar a las personas que lo pudieran manipular.

A estos efectos, se realizó un muestreo ambiental (a distintos tiempos de muestreo) en la planta piloto de Vacarisses, analizándose tanto parámetros químicos como biológicos.

En la Tabla 13 se muestran los resultados de los ensayos realizados.

Como resultado del control ambiental se concluye que el recuento de microorganismos totales y de Bacterias Gram (-) se encuentra dentro de los valores recomendados. Se detecta *Aspergillus fumigatus* (habitual en el ambiente) sólo en el tiempo de muestreo más elevado. No se detectan enterobacterias y el recuento de termófilos se encuentra dentro de los valores recomendados.

En la Tabla 14 se muestran los resultados de los parámetros químicos analizados.

En lo que respecta a los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), se ha hecho un barrido de los distintos compuestos sobre una muestra recogida bajo la unidad de maduración de la planta de Vacarisses. Ninguno de los compuestos analizados (55 compuestos) ha sido detectado en la muestra.

Sobre una muestra de Neutral se analizó, también, la presencia de agentes patógenos y se realizaron ensayos de irritación de la piel y los ojos. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Vistos los resultados de la Tabla 15 se concluye que el tratamiento al que se someten los lodos para la producción de Neutral, elimina la mayoría de agentes patógenos presentes en éstos.

■ **Tabla 13. Resultados del control ambiental realizado bajo la unidad de maduración de la planta de producción de Neutral en Vacarisses.**

Parámetro ³	TIEMPOS DE MUESTREO			
	T1 (5 s)	T2 (10 s)	T3 (30 s)	T4 (60 s)
Recuento total microbiano	1.680	1.751	1.760	Incontable
Recuento de Anaerobios	1.680	1.751	1.760	Incontable
Recuento de Mohos y Levaduras	0	63	100	90
Crecimiento Aspergillus Fumigatus	Ausencia	Ausencia	Ausencia	Presencia
Recuento de Gram (-)	120	375	320	590
Recuento de Enterobacterias totales	0	0	0	0
Recuento de Termófilos	0	0	0	0

■ **Tabla 14. Resultados de los contaminantes analizados bajo la unidad de maduración de la planta de producción de Neutral.**

Parámetro	Resultado	Unidades
NH ₃	3,1	mg/m ³
H ₂ S	0,5	mg/m ³
NO ₂	--	mg/m ³
NO	--3	mg/m ³
SO ₂	--3	mg/m ³

■ **Tabla 15. Resultado del control microbiológico del Neutral.**

Parámetro	Resultado	Unidades
Aerobios Mesófilos	< 10	UFC/g
Enterobacterias totales	No detectado	UFC/g
Escherichia Coli	No detectado	UFC/g
Staphylococcus aureus	No detectado	UFC/g
Pseudomonas aeruginosa	No detectado	UFC/g
Salmonella	No detectado	UFC/25g
Anaerobios sulfito-reductores	No detectado	UFC/g
Clostridium perfringens	No detectado	UFC/g
Mohos y Levaduras	<10	UFC/g

Los ensayos de irritación de los ojos y de la piel muestran que el Neutral es un producto que irrita la piel y que en contacto con los ojos, puede provocar lesiones oculares graves (frases de riesgo R38 y R41 respectivamente).

En lo referente a los resultados del análisis de riesgo de la utilización del Neutral, se concluye que el tratamiento elimina a los microorganismos presentes en los lodos y, por tanto, el riesgo biológico en la manipulación de éstos. No obstante, se trata de un producto irritante por lo que deberá manipularse con guantes y gafas de seguridad.

5. Conclusiones

Como conclusiones del estudio realizado puede afirmarse que el producto Neutral es válido (desde el punto de vista teórico) para ser constituyente de crudo de cemento portland. Los experimentos realizados indican también que la clinkerización de crudo con Neutral produce clínkeres de composición mineralógica adecuada, similar a la obtenida utilizando un crudo industrial.

Bibliografía

- [1] Husillos Rodríguez N., Martínez Ramírez S., Blanco Varela M.T. "Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions". Cem Concr Res 2009 (accepted).

NOTA ³ En UFC/m³.

- [2] Riganti V., Fiumara A., Odobez G.B. "The use of industry sludges as raw materials in the cement industry". Waste Management & Research 1986;4: 293-302.
- [3] Tay JH., Show KY. "Municipal wastewater sludge as cementitious and blended cement materials". Cement & Concrete Composites 1994;16:39-48.
- [4] Kakali G., Parissakis G., Bouras D. "A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide". Cem Concr Res 1996;26(10):1473-1478.
- [5] Caponero J., Tenório AS. "Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker". Resour Conserv Recycl 2000;29:169-179.
- [6] Shih PH., Chang JE., Chiang LC. "Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash". Cem Concr Res 2003;33: 1831-1836.
- [7] Malliou O., Katsioti M., Georgiadis A., Katsiri A. "Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge". Cement and Concrete Composites 2007; 29: 55-61.
- [8] Puertas F., García-Díaz I., Barba A., Gazulla M. F., Palacios M., Gómez M. P., Martínez-Ramírez S. "Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production". Cement and Concrete Composites 2008; 30: 798-805.
- [9] Butt YM., Timashev VV. and Osokin AP. "The mechanism of clinker formation processes and modification of its structures". Proc. Int. Congr. Chem. Cem., 6th, Moscu:1974.



International Congress on the Chemistry of Cement
Congreso Internacional de la Química del Cemento

"CEMENTING A SUSTAINABLE FUTURE"
"CIMENTANDO UN FUTURO SOSTENIBLE"

SPAIN - ESPAÑA
Madrid, 3 - 8 July - Julio, 2011

ORGANIZERS / ORGANIZADORES



CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

INSTITUTO
EDUARDO
TORO
ROJA



www.icccmadrid2011.org



Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions

N. Husillos Rodríguez^{a,*}, S. Martínez Ramírez^a, M.T. Blanco Varela^a, M. Guillem^b, J. Puig^b, E. Larrotcha^c, J. Flores^c

^a Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain

^b Cementos Molins S.A., Crta. N-340, 2 al 38, E-08620 Sant Vicenç dels Horts, Barcelona, Spain

^c Aguas de Barcelona S.A., Avenida Diagonal 211, 08018 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 June 2009

Accepted 23 November 2009

Keywords:

Waste management (E)

DWTP sludge

Cement (D)

Mortar (E)

Calorimetry (A)

ABSTRACT

This paper aims to characterize spray-dried DWTP sludge and evaluate its possible use as an addition for the cement industry. It describes the physical, chemical and micro-structural characterization of the sludge as well as the effect of its addition to Portland cements on the hydration, water demand, setting and mechanical strength of standardized mortars.

Spray drying DWTP sludge generates a readily handled powdery material whose particle size is similar to those of Portland cement. The atomized sludge contains 12–14% organic matter (mainly fatty acids), while its main mineral constituents are muscovite, quartz, calcite, dolomite and seraphinite (or clinoclor). Its amorphous material content is 35%.

The mortars were made with type CEM I Portland cement mixed with 10 to 30% atomized sludge exhibited lower mechanical strength than the control cement and a decline in slump. Setting was also altered in the blended cements with respect to the control.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The sludge removed from drinking and waste water treatment plants generates growing amounts of waste, which have to be managed. The total production of sewage sludge for the United States of America (USA) and countries of the European Union (EU) approaches 17 Mt of dry solids per year (7 Mt in USA + 10 Mt in EU) [1].

The sludge management process in place at Aguas de Barcelona's San Joan Despí DWTP comprises the following stages: sludge gathering and storage, pumping to thickening area, thickening, storage of thickened sludge, pumping to dehydration area, dehydration, atomization and final storage [2].

Atomization, which aims to obtain a semi-fine, highly fluid product with residual moisture of under 5%, consists in a rotary co-current system with a maximum evaporation capacity of 3000 kg/h.

The use of the atomization system described allows us: a) the re-use of sludge generated in treatment plants as a prime material in industrial processes; b) The preservation of natural spaces by avoiding the final destination of sludge in landfills, c) the reduction of area devoted to the

on site storage of such waste, as well as substantial savings in transport costs.

A considerable portion of the DWTP waste generated in Spain is deposited in dumps. Spray drying this sludge would reduce the volume by 75% and generate a dry, more readily handled product, whose re-use in the cement industry is explored in the present study.

Since the volume of sewage sludge (SS) is much greater than DWTP sludge, more information is available and much more research has been conducted on the former. One way to recycle this waste would be to add the original sludge or the ash from its incineration to cement or concrete.

According to Cyr et al. [3], 22% of the sludge produced in the USA and 15% produced in Europe is incinerated, creating a need to manage the 1.2 Mt of ash (SSA) generated. A number of researchers have studied the pozzolanic capacity of this ash [4–8], the properties of the mortars and concretes made with the cements containing it [9–15] and the heavy metal containment capacity of the cementitious matrices [16–20]. The direct addition of SS to concrete has also been studied and its effect on setting, strength, leaching and so forth has been determined [21–23].

This study aimed to characterize DWTP sludge atomized as described and evaluate its possible use as addition for the cement industry. This study describes the physical, chemical and micro-structural characterization of the sludge and the effect exerted by its addition to Portland

* Corresponding author. Tel.: +34 91 3020440; fax: +34 91 3026047.

E-mail address: nuriah@ietcc.csic.es (N.H. Rodríguez).

cement on the hydration, water demand, setting and mechanical strength of standardized mortars.

2. Experimental

The concentration of major elements in the sludge was determined by X-ray fluorescence using a Philips PW1404 X-ray spectrometer, with a Sc-Mo tube, and four analyzer crystals: PX-1, GE, LIF200, LIF220; the working conditions were 40 kV and 70 mA. The concentration of minority elements in the sludge was determined with a Thermo Jarrel ASH ICP-AES instrument, while the total C was found with a Leco furnace. Loss on ignition at 1000 °C was determined, using a muffle furnace.

The composition of the organic matter in the sludge was analyzed via thermochemolysis, which entails simultaneous methylation and thermal degradation. The instruments used included a Fischer 0316 Curie point pyrolyser with a Curie temperature of 590 °C attached to a Fisons GC8000 gas chromatographer, in turn coupled to a Fisons MD800 mass spectrometer. GC was conducted under the following conditions: oven temperature: 50 °C for 1 min, ramped to 280 °C at a rate of 5 °C/min., and thereafter to 320 °C at 30 °C/min; carrier gas: helium at a constant flow rate of 1 ml/min.; interface temperature: 280 °C; chromatographic column: ZB-5 ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm; injector temperature 280 °C; type of ionization: electron impact at an energy of 70 eV, source temperature: 250 °C.

Fatty acids were saponified and extracted from the sample for direct injection into the gas chromatographer. A standardized protocol (MIDI) was used to analyze the components of the bacterial cell walls. The conditions were the same as in the preceding procedure, with the following exceptions: oven temperature: 80 °C for 4 min, ramped to 120 °C at a rate of 30 °C/min., subsequently to 260 °C at 5 °C/min and finally to 310 °C at 40 °C/min.; carrier gas: helium at a constant flow rate of 1.50 ml/min.

Thermal behaviour was studied with differential thermal and thermogravimetric analysis, heating specimens at a rate of 4 °C/min. to a maximum temperature of 1050 °C in N₂ and air. A TA Instruments SATQ600 apparatus was used. In addition, the atomized sludge was heated at 500 °C for 30 min, after which XRD and FTIR techniques were used to characterize the product obtained, whose total carbon was also determined.

The atomized sludge sample was mixed with Al₂O₃ (approx. 30% by weight) to quantify the amorphous material content via Rietveld refinement analysis of XRD data. LRPD data have been recorded with an X'Pert MPD PRO diffractometer (Philips) using CuKα₁ radiation (λ = 1.5406 Å), [Ge(111) primary monochromator]. The optics configuration was a fixed divergence slit (1/2°), a fixed incident anti-scatter slit (1°), a fixed diffracted anti-scatter slit (1/2°) and an X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) detector, working in scanning mode with maximum active length. The data were collected from 5° to 70° (2θ) during ~2 h. The samples were rotated during data collection at 15 rpm in order to enhance particle statistics. The X-ray tube worked at 45 kV and 35 mA.

Ten FTIR scans were performed on KBr (1 mg of sample/300 mg KBr) pellets at frequencies of from 4000 to 400 cm⁻¹ and a spectral resolution of 4 cm⁻¹ with a Thermo Scientific Nicolet 600 spectrometer.

The environments in which the Si and Al atoms were found in the sludge were studied with nuclear magnetic resonance of both nuclei. ²⁹Si and ²⁷Al solid state NMR spectra were obtained with a Bruker NLS-400 spectrometer operating at 79.49 and 104.26 MHz, respectively, using MAS techniques and 4-µs π/2 pulses, a 5-s pulse delay, and spinning speeds of 4 and 12 kHz. A total of 800 and 200 scans were obtained, respectively, for the ²⁹Si and ²⁷Al spectra. The standards used to adjust chemical shift in the ²⁹Si and ²⁷Al nuclei were tetramethylsilane (TMS) and a 1 M solution of AlCl₃·6H₂O, respectively.

Specific surface was measured with N₂ absorption-desorption isotherms, using the BET method and a Micrometrics Asap 2000

volumetric apparatus. Particle size distribution was determined with laser ray diffraction (Helos 12LA Sympatec) using dry feed systems and a measuring range of from 0.1 to 1750 µm. Sludge morphology and structure were studied under a JEOL model JSM-5400 scanning electron microscope fitted with an OXFORD EDX apparatus and ISIS LINK software.

Sludge pozzolanicity was evaluated by conducting the pozzolanic activity test set out in Spanish and European standard UNE-EN 196-5. This involved blending I 42.5 R/SR type cement and sludge in a proportion of 75/25; 20 g of this blend were added to 100 cm³ of water and stored in a closed flask at 40 °C for seven days. After that time the Ca²⁺ and OH⁻ ion concentrations in the solution were analyzed and the results plotted on the portlandite saturation curve.

Four I 42.5 N/SR cement/sludge blends were prepared, with ratios by weight of 90/10, 80/20, 75/25 and 70/30. Water demand and setting of the cement/sludge blends were determined pursuant to standard UNE-EN 196-3; the same materials were used to make prismatic standardized mortar specimens measuring 40 × 40 × 160 mm to determine 2- and 28-day compressive and bending strength. The slump was also determined (standard UNE-EN 196-1) in the fresh mortar.

The heat of hydration generated by I 42.5 N/SR cement and the blended ones 90/10 and 70/30, was monitored with a TA Instruments THAM AIR conduction calorimeter, under the following conditions: T = 25 °C; binder weight = 5 g; mixing water weight = 2 g. I 42.5 N/SR and the blended ones 90/10 and 70/30, hydrated pastes of various ages, were treated at different times with acetone to detain hydration and then characterized for mineralogy using X-ray diffraction (XRD) and IR spectroscopy (FTIR) techniques.

3. Results

3.1. Chemical composition

Table 1 gives the chemical composition of the atomized sludge, obtained with XRF (major elements), ICP (minor elements) and Leco (carbon).

The four major oxides identified were silicon, aluminium, calcium and iron. The sample had a very high alkali content, particularly Na₂O and the P₂O₅ concentration was around 1% by weight. The loss on ignition at 1000 °C (22.7%) included the loss of moisture and organic matter, dehydroxylation of phyllosilicates, decarbonation of carbonates and so on.

The total ion chromatogram for the sludge contained alkane and alkene peaks, but primarily composed fatty acids with chain lengths in the C₁₂–C₂₂ range. The acids, which appeared in the form of their methylated derivatives, were attributed to the presence of such compounds in the sample. The presence of alkanes and alkenes may be due to the thermal degradation of the fatty acids themselves during analysis, conducted at temperatures at which fatty acids would be decarboxylated to yield the respective alkanes and alkenes with one less carbon atom. Saponification generated cleaner chromatograms with clearly separated fatty acids (Fig. 1).

Table 1

Chemical composition of atomized sludge expressed in oxides. XRF (major elements), ICP (minor elements) and Leco (carbon) elemental analysis.

Oxide (% by weight) (XRF)				Oxide (ppm) (ICP)			
SiO ₂	29.63	SO ₃	0.34	BaO	435.4	PbO	<10.77
Al ₂ O ₃	17.57	K ₂ O	2.85	CdO	<2.28	ZnO	186.71
Fe ₂ O ₃	5.18	TiO ₂	0.56	Co ₃ O ₄	12.25	ZrO	65.78
MnO	0.15	P ₂ O ₅	0.94	Cr ₂ O ₃	62.84	B ₂ O ₃	482.99
MgO	2.15	Cl (sol)	0.16	CuO	61.33	As ₂ O ₃	72.22
CaO	11.85	Li*	22.70	MnO	1200.85	V ₂ O ₅	339.19
Na ₂ O	6.09			NiO	64.89	Sb ₂ O ₃	1.91
C (Leco)	5.10					P ₂ O ₅	9739.18

Li: loss on ignition at 1000 °C.

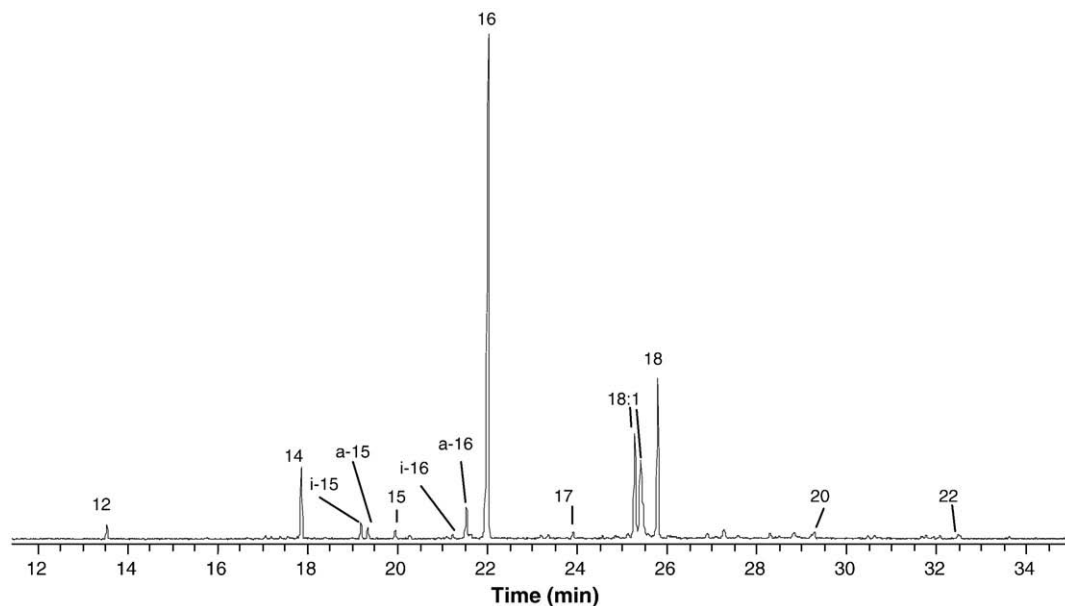


Fig. 1. Chromatogram for saponified M2 sludge. $n \rightarrow$ number of carbon atoms in the fatty acid chain; the prefixes i- and a- indicate iso-branched y anteiso-branched.

3.2. Mineralogy

Fig. 2 shows the X-ray diffractogram of the atomized sludge and Table 2 the quantitative analysis of crystalline phases and amorphous content. The main crystalline phase was muscovite, while the amorphous component accounted for 35.2% (w/w).

The medium intensity band at around 3617 cm^{-1} on the FTIR spectrum for the atomized sludge (Fig. 3) was attributed to the ν_1 vibrations generated by the hydroxyl groups in the silicates, while the wide band at 3441 cm^{-1} was assigned to the same vibrations generated by the O–H bonds in water. The bending vibrations due to the H–O–H in the water appeared at 1649 cm^{-1} . The ν_3 and ν_2 stretching bands generated by the C–O groups in the calcite appeared at around 1434 and 875 cm^{-1} . The bands at 1160 , 1080 , 793 and 778 cm^{-1} (double band) were attributed to the stretching vibrations from the Si–O bonds in the quartz. The intense band peaking at around 1030 cm^{-1} , the shoulder at lower wave numbers (912 cm^{-1}), along with the intense bands at 528 and 470 cm^{-1} and the above-mentioned bands at 3617 and 3441 cm^{-1} , were assigned to illite–montmorillonite [24]. No dolomite bands were clearly visible in the spectrum.

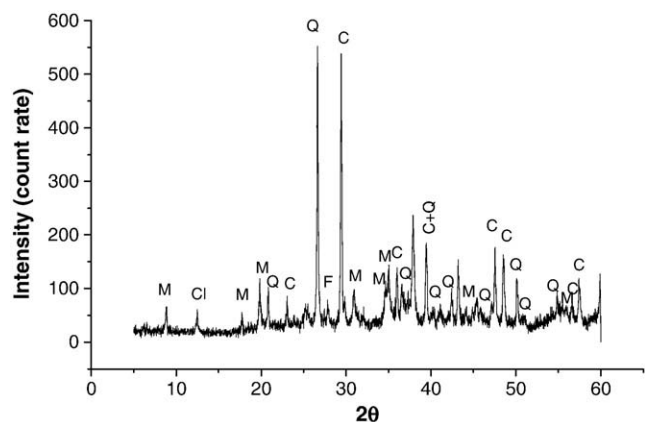


Fig. 2. Atomized sludge sample diffractogram. Q = quartz; C = calcite; M = mica; Cl = chlorite; F = feldspar.

3.3. Thermal behaviour

Fig. 4 shows the N_2 and air DTA/TG thermograms for the atomized sludge. Sample mass declined from 80 to 900°C regardless of the working atmosphere. Total mass loss in air was 24.3% and in N_2 , 25.6%. This difference may be due to sample heterogeneity or to oxidation of the air sample.

The DTA curves for the sludge in air and N_2 (Fig. 4) had two endothermal signals with minima at 112 and 760°C , respectively attributed to the loss of moisture and hydration water in organic matter the first and the thermal decomposition of carbonates and water loss in mica the second. According to Mackenzie's studies [28] on two natural muscovites, dehydroxylation began at 700°C in this mineral, which lost around 4.5% of its weight between 700 and 950°C .

The air DTA also exhibited a strong exothermal signal peaking at 305°C that was absent in the N_2 graph and was due to the combustion of the organic matter in the material; the mass loss associated with this peak amounted to 11%.

The carbon content in the sludge determined after incineration for 30 min at 500°C , was 2.19% (w/w). Given that organic matter combustion is produced about 300°C that carbon is assigned to calcite and dolomite phases in the sludge.

3.4. Si and Al environments studied with ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR

Fig. 5 shows the ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra for atomized sludge.

The large spinning sidebands and wide central band (width = 22 ppm) on the ^{29}Si spectra were attributed to the presence of

Table 2

Atomized sludge mineralogy (% by weight) obtained by Rietveld refinement.

Chemical formula	Name	Content
$(\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Muscovite	25.9 (4)
$(\text{Mg}_3\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Chlorite	4.6 (2)
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomite	3.1 (1)
$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Anorthoclase	2.3 (2)
SiO_2	Quartz	11.6 (1)
TiO_2	Anatase	0.5 (1)
CaCO_3	Calcite	16.7 (1)
Amorphous		35.2 (5)

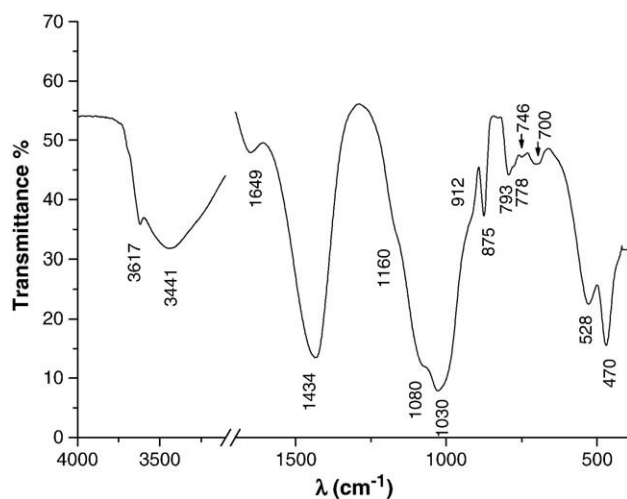


Fig. 3. Atomized sludge FTIR spectra.

paramagnetic iron. The chemical shift in the central band (-85 ppm) concurred with previous reports for muscovite [26,28]. Sanz and Serratos [25] attributed the three bands (-81 , -85 and -89 ppm) resolved in mica samples with low iron contents to $\text{Si}(\text{SiAl}_2)$; $\text{Si}(\text{Si}_2\text{Al})$ and $\text{Si}(\text{Si}_3)$, respectively. These same authors [33] resolved up to five signals between -74.5 and -93.5 ppm in synthetic micas with different charges ($\text{Na}-n$ micas, $n = 2, 3, 4$). The band at around -106 was due to the quartz in the sample ($\text{Si}(4\text{Si})$). ^{29}Si NMR bands from $\text{NaKAlSi}_3\text{O}_8$ would be in the interval between -92 and -104 ppm [29].

The ^{27}Al spectrum had two bands, the more intense at 4.63 ppm (75% of Al), characteristic of octahedrally coordinated Al and the other peaking at 69.60 ppm, with a shoulder at 57.69 ppm, both characteristic of tetrahedrally coordinated Al (25% of Al). Sanz et al. [25] place the octahedral band in muscovite at 1.5 ppm [28], Mackenzie [28] at around 0 ppm, Woessner [30] at 3.5 ppm; Welch [31], in turn, places the octahedral band in seraphinite at 8.3 ppm. The tetrahedral Al band also had two components: one at 69.6 ppm interpreted to be due to the Al that replaces the Si in the tetrahedral

layer of mica [25,32,33] and in seraphinite [31] and the other at 57.69 characteristic of the Al replacing the Si in the three-dimensional structure of feldspars [27].

3.5. Mean particle size and BET specific surface

The specific weight of the atomized sludge was 2.2 g/cm^3 and its mean particle size was $23.84 \mu\text{m}$. The diameter of 90% of the particles was under $50 \mu\text{m}$. The BET specific surface area of the sludge was $3.29 \text{ m}^2/\text{g}$; the mean desorption pore diameter was 22.09 nm while microporosity was $0.0209 \text{ cm}^3/\text{g}$.

3.6. Morphological characterization

The existence of different particle sizes in the atomized sludge can be observed in the SEM microphotograph in Fig. 6. As the figure shows, the particles were primarily round and poorly crystalline, although many were covered with laminar or annular structures.

3.7. Study of the pozzolanic capacity of sample atomized sludge

The analysis of the pozzolanicity test solution (UNE-EN 196-5) showed it to contain $[\text{OH}] = 102 \text{ mmol/l}$ and $[\text{CaO}] = 4.11 \text{ mmol/l}$. When we represent these values on the $\text{CaO}-\text{OH}$ diagram, they are on the saturation curve of portlandite. Consequently, the test did not provide conclusive results on the possible suitability of atomized sludge as an active pozzolanic addition.

3.8. Hydration of cement-atomized sludge

Fig. 7 shows the variation in heat during hydration in three pastes (1 42.5 N/SR cement, 90/10 and 70/30 cement-DWTPS blended cements) and Table 3 gives data taken from the calorimetric curves.

The heat of hydration curve for the cement paste was characterized by an intensely exothermal first signal (not completely recorded) due to the initial dissolution and hydrolysis of the cement phases. This was followed by a period of scant thermal activity and subsequently by the intermediate hydration phase and a concomitant rise in the rate of heat release (acceleration period). The rate later declined during the deceleration period, which gave way to the steady state or diffusion period [34].

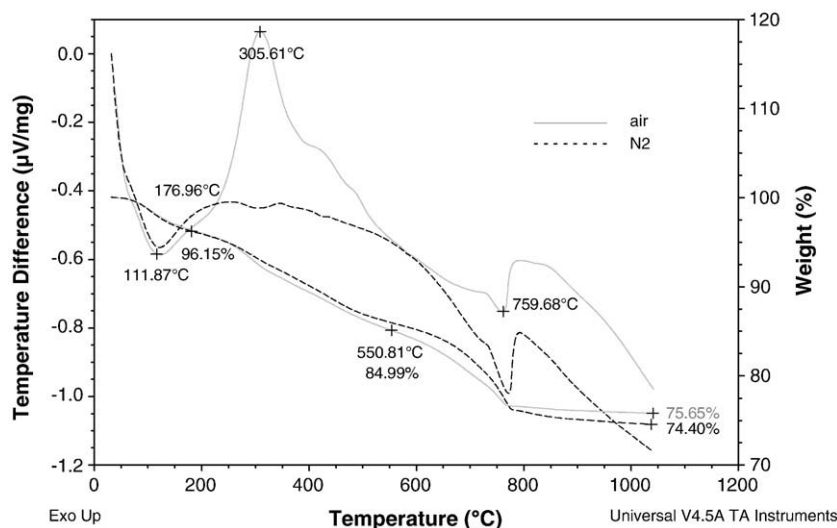


Fig. 4. DTA/TG thermograms for the atomized sludge.

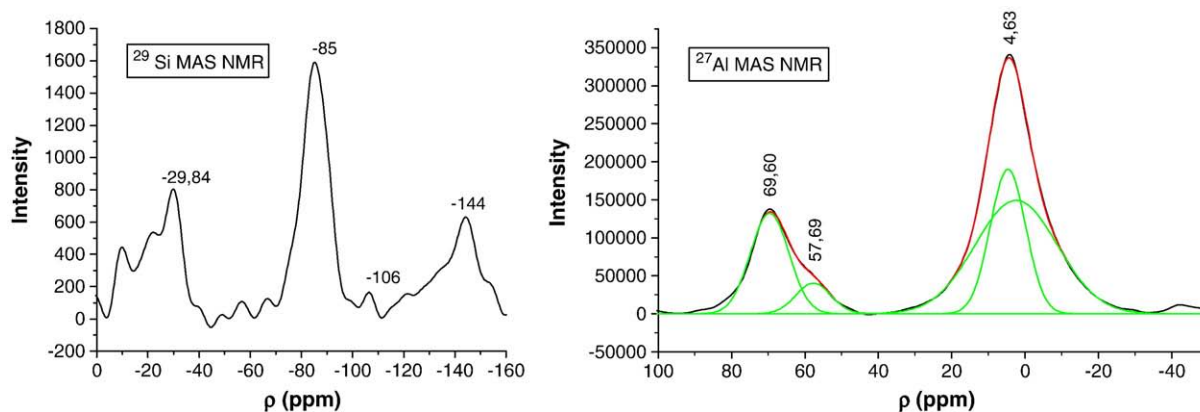


Fig. 5. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra for the atomized sludge.

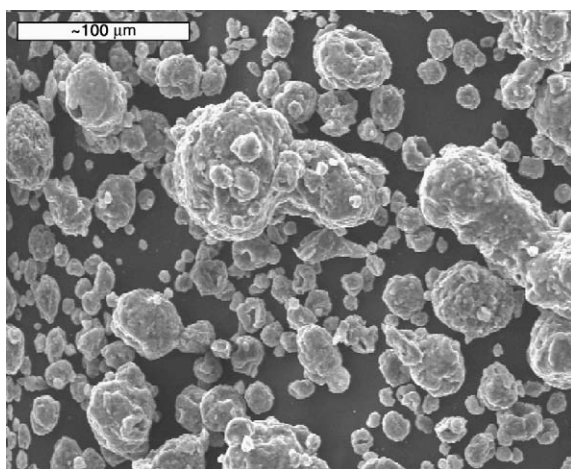


Fig. 6. SEM microphotograph showing rounded and poorly crystalline particles of different sizes in the atomized sludge.

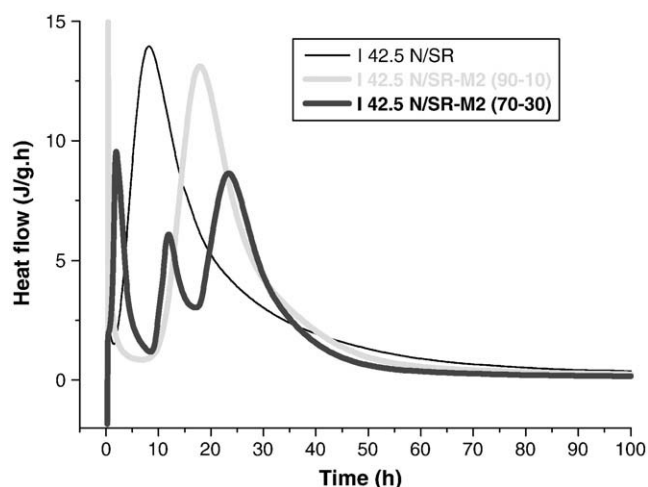


Fig. 7. Conduction calorimetry curves showing heat evolution in the three pastes.

Replacing 10% of the cement with sludge M2 lengthened both the induction period (by 6 h) and the time when maximum heat release was recorded. The total heat released after 160 h declined by 15% with respect to the unadded cement, but only by 6% when the value was expressed in J/g of cement.

Replacing 30% of the cement with sludge altered the heat flow curve significantly. Three exothermal signals were recorded, with values as shown in the Table 3. The third signal, which can be clearly attributed to the acceleration and deceleration periods of cement hydration, appeared at much later times than in the preceding two samples. The other two signals were more difficult to interpret. The first peaked at 2 h, by which time the induction period had ended in the cement without sludge addition. This could be an indication that the addition retarded initial cement dissolution due to the hydrophobic fatty acids [35]. Alkali ions from atomized sludge could also react with fatty acids [35] or inhibit the normal hydration of calcium silicates lengthening the induction period [36]. One of these two initial signals might also be generated by bassanite hydration, and the attendant formation of gypsum or ettringite. The total heat released by this sample after 160 h was lower than in the cement with no additions, but when dilution was taken into consideration and the value expressed in J/g of cement, the difference was only 1.5%.

In order to identify the processes giving rise to the aforementioned signals, hydration was interrupted with acetone in the 70/30 pastes at shorter times and the specimens were studied under XRD and FTIR. Fig. 8 shows the FTIR spectra for 70/30 pastes hydrated for six (after the first peak), 15 (after the second peak) and 24 (at the beginning of deceleration) hours, as well as for the 70/30 anhydrous blend.

The absence of the characteristic portlandite band in both the six and the fifteen-hour spectra indicated that the pastes were still in the induction period and portlandite nucleation had not begun. The main difference between the anhydrous spectrum sample and the sample hydrated for 6 h appeared in the sulfate area, at around 1100 and 600–700 cm^{-1} . The shape of the bands at the higher wave numbers changed and the bands at 660 and 600 cm^{-1} disappeared. Furthermore, a new band was observed at 617 cm^{-1} , which remained visible on the 15- and 24-hour spectra. The band reflecting the cement silicates (at 927 cm^{-1}) overlapped with the sludge band in the

Table 3

Induction period, maximum heat flow and heat released in 160 h in the three pastes.

	Induction per.	Max heat flow		Heat (J/g) after 160 h	
	End t (h)	t (h)	(J/g h)	J/g mix	J/g cem.
I 42.5N/SR	2	8.2	13.96	294.3	294.3
90/10 cem.-sludge	8.4	17.9	13.11	249.7	277.4
70/30 cem.-sludge	1st peak	2nd peak		3rd peak	
	t(h) J/gh	t(h) J/gh	t(h) J/gh	203	289
	2 9.54	12 6.1	23 8.6		

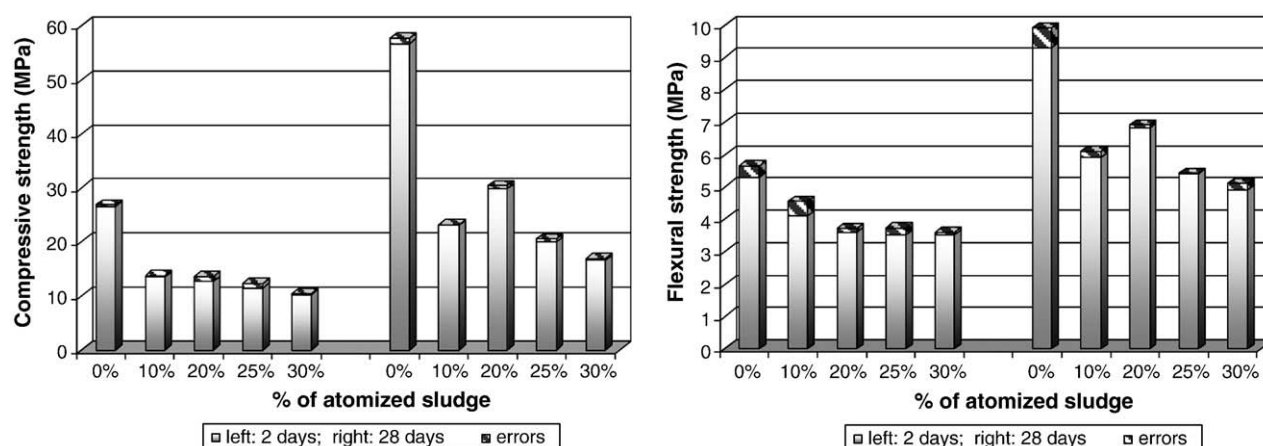


Fig. 10. Compressive and flexural strength.

the maximum amount of organic matter was 10–12%, with an organic carbon content of 2.9%. With a proportion of organic matter much lower than in other types of atomized sludge (38% of dry weight [21]) used as components in mortar and concrete, the atomized sludge studied here would be expected to have less of an impact on the physical and mechanical properties of such materials.

According to the chromatograms obtained via both thermochemolysis and saponification (Fig. 1), fatty acids were the majority components of organic fraction in the sludge. The pattern observed is compatible with the presence of a build-up of the microbial biomass that forms the sludge [39]. Indeed, analyses of the fatty acids in water containing a substantial population of microorganisms yields similar results (Lichtfouse et al. 1995), and the fatty acid profiles reported for wastewater sludge [40,41] are likewise similar. Gram-negative microorganisms are characterized mainly by a high abundance of C16:0 in their mass spectra. On the other hand, gram-positive microorganisms contained a high abundance of branched C15:0 (iso or anteiso) in their mass spectra [41,42].

The major crystalline phase in the atomized sludge was mica, followed by calcite, quartz and chlorite. Literature on the subject reports the presence of quartz in SSA, while some authors also identified phosphorus salts (hydroxylapatite and whitlockite), feldspars, mica and calcite. Cyr et al. [3] determined a vitreous content (40%) much higher than identified by XRD in this study (35%), bearing in mind that the latter figure included 10–12% of organic matter. Other authors [43,44] have reported vitreous contents of 60–70%.

A comparison of the chemical composition of the atomized sludge to the mean composition of different types of SSA [3] revealed that the proportion of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, i.e., the most active components in the pozzolanic reaction, was close to the mean value. The main differences lie in loss on ignition, four times higher in this case, the P_2O_5 percentage (nine times lower) and the Na_2O content (six times higher).

With reference to the heavy metal content in this atomized sludge, the concentration of Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn was much lower than the minimum values reported by Cyr for SSA [3], while As, Ba, Cr were much lower and vanadium higher.

Pozzolanic activity is related to composition (high SiO_2 and Al_2O_3 contents favour such activity) but also to the structure of a material: the more amorphous, the more active. In general, silicon is found in pozzolans as part of a vitreous or amorphous material or in crystalline zeolites. Silicon usually forms part of a three-dimensional network (Si Q_4) in which SiO_4 tetrahedra are often replaced by AlO_4 tetrahedra.

Pursuant to the NMR results, most of the Si in the atomized sludge was found in the tetrahedral phyllosilicate layer. This layer is fairly

stable and scantily reactive with portlandite. At the same time, 75% of the Al was observed to be in octahedral units, which are less favourable to pozzolanic activity than tetrahedral units.

The Frattini test was not conclusive with respect to atomized sludge pozzolanicity. The high concentration of hydroxyl ions is related to the high alkali content in sludge ($\text{Na}_2\text{O} = 6.06\%$ and $\text{K}_2\text{O} = 2.85\%$), which raises the pH of the solution, which was saturated in portlandite.

The partial replacement of cement with sludge led to substantial retardation of hydration rates, even in the 90/10 samples, which would explain their lower 24-hour strength. Replacement of larger proportions of cement (sample 70/30) significantly altered the initial hydration stages, lengthening the induction period by over 12 h and prompting the hydration of the bassanite and sulfoaluminate formation. The latter compound has some FTIR bands in a similar position to ettringite but was X-ray amorphous. In the 70/30 sample, in turn, silicate hydration was perceptibly retarded, possibly due to a reaction between the fatty acids and the Ca^{2+} and OH^- ions in the medium, which would inhibit portlandite nucleation. High alkali atomized sludge content could also contribute to delay the calcium silicate hydration process [36].

Replacing cement with atomized sludge altered setting behaviour (and in the 70/30 blend even caused a false set [46]) and occasioned a substantial decline in the slump of standardized mortars, which was not directly proportional to the replacement percentage.

The mechanical strength of the standardized mortars also declined substantially, even when only 10% of the cement was replaced with atomized sludge. The strength activity index (SAI) (Table 5), which relates the 28-day compressive strength of mortars made with cement containing different percentages of sludge additions to the strength of the control, declined with increasing proportions of sludge at all ages, in a proportion much higher than the percentage replacement of cement. These results proved that the atomized sludge failed to behave like either an active addition or an inert substance. The significant decline in mortar performance and the setting alterations may be related to the organic matter in the atomized sludge.

According to Albayrack et al. [45], the presence of fatty acids retards setting time and lowers strength by up to 50%. They attributed the steep decline observed in compressive strength to the fragility of the double bonds present in fatty acid structures, which are readily oxidized during the curing period by the oxygen dissolved in the water, causing microscopic fissures.

Other authors observed longer cement setting and lower hydration rate in the presence of fatty acids, with intense alterations in initial ettringite formation. This has been explained by the hydrophobic effect of the acids when bonding to cement particles [35].

The strength of mortars was much lower than reported by others working with SSA [3,5,8,15]. However, these experiments were conducted with dry sludge ash after incineration at temperatures of up to 1000 °C, which eliminates the organic matter and destroys crystalline structures, generating an artificial pozzolan.

Studies realized on concrete carrying non-incinerated sewage sludge report that the presence of sludge reduces substantially the mechanical strength of concrete recommending additions of 10% or less and only for certain specific uses [23].

5. Conclusions

- 1- The material generated by spray drying DWTP sludge is a readily handled powder which had a rounded form and a particle size similar to that observed in Portland cement, and a BET specific surface one order of magnitude higher.
- 2- Atomized sludge contained 12–14% organic matter, 2–4% moisture, muscovite (25.9%), quartz (11.6%), calcite (16.7%), dolomite (3.1%) and seraphinite (4.6%), anortoclase (2.3%) and 35% amorphous material. The heavy metal content (except vanadium) in this atomized sludge was much lower than in sewage sludge ash.
- 3- In the atomized sludge studied, the proportion of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, i.e., the most active components in the pozzolanic reaction, was similar to the mean value reported in the literature for SSA, although the sludge structure was essentially crystalline and exhibited no activity in the Frattini trial or when it was tested for alkali activation.
- 4- The partial replacement of cement by sludge led to substantial retardation of hydration rates, even in the 90/10 samples. Replacement of larger proportions of cement significantly altered initial hydration, lengthening the induction period by over 12 h, and silicate hydration was perceptibly retarded. A reaction between the fatty acids and the Ca^{2+} and OH^- ions in the medium, would inhibit portlandite nucleation.
- 5- The mortars made with type I 42.5 R/SR Portland cement mixed with 10 to 30% atomized sludge exhibited a substantial decline in slump and lower mechanical strength than the control cement, with 28-day strength activity index values of 30 to 50%. Setting was also altered in the blended cements with respect to the control.
- 6- According FTIR results the presence of fatty acids in the mixes atomized sludge/cement can induce amorphous ettringite formation.

Acknowledgements

This study was conducted under the leadership of Aguas de Barcelona as part of a CENIT (National Strategic Consortia for Technical Research) project titled “Technological development for a self-sustainable urban water cycle” (SOSTAQUA), funded by the Spanish Centre for Technological Development in Industry (CDTI). Authors thanks to Dr. Cesáreo Sáiz Jiménez and Dr. Bernardo Hermosín for the help in the chromatographic studies.

References

- [1] EUROSTAT, <http://epp.eurostat.cec.eu.int.2005>.
- [2] Patent nº ES2157752 (A1) “Procedimiento de obtención de un producto pulverulento a partir de la fracción de rechazo de una planta potabilizadora de agua, producto obtenido con tal procedimiento y utilización de tal producto”. 2002, (http://lp.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=ES&NR=2157752A1&KC=B1&DB=lp.espacenet.com&locale=es_LP).
- [3] M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (ssa) in cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1278–1289.
- [4] J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, A. Córcoles, Use of sewage sludge ash (ssa)–cement admixtures in mortars, *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 1389–1398.
- [5] J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (ssa) and portland cements with different tricalcium aluminate content, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 87–94.
- [6] S.C. Pan, D.H. Tseng, C.C. Lee, C. Lee, Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1749–1754.
- [7] C.H. Chen, I.J. Chiou, K.S. Wang, Sintering effect on cement bonded sewage sludge ash, *Cement and Concrete Composites* 28 (2006) 26–32.
- [8] E.G. Alcocel, P. Garces, J.J. Martínez, J. Payá, L.G. Andión, Effect of sewage sludge ash (ssa) on the mechanical performance and corrosion levels of reinforced portland cement mortars, *Materiales de Construcción* 56 (2006) 31–43.
- [9] J.-H. Tay, Reclamation of wastewater and sludge for concrete making, *Resources, Conservation and Recycling* 2 (1989) 211–227.
- [10] M.H. Al Sayed, I.M. Madany, A.R.M. Buali, *Construction and Building Materials* 9 (1995) 19–23.
- [11] J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, I. Girbés, Reuse of sewage sludge ashes (ssa) in cement mixtures: the effect of ssa on the workability of cement mortars, *Waste Management* 23 (2003) 373–381.
- [12] K.S. Wang, I.J. Chiou, C.H. Chen, D. Wang, Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash, *Construction and Building Materials* 19 (2005) 627–633.
- [13] I.J. Chiou, K.S. Wang, C.H. Chen, Y.T. Lin, Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, *Waste Management* 26 (2006) 1453–1461.
- [14] H.L. Luo, D.F. Lin, Study the surface color of sewage sludge mortar at high temperature, *Construction and Building Materials* 21 (2007) 90–97.
- [15] P.A. Garcés, M.A. Pérez Carrión, E.B. García-Alcocel, J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash, *Waste Management* 28 (2008) 2495–2502.
- [16] V. Zivica, Resistance of cement mortars containing heavy metal oxides exposed to long-term repeated action of chloride solution, *Construction and Building Materials* 10 (1996) 515–519.
- [17] X.D. Li, C.S. Poon, H. Sun, I.M.C. Lo, D.W. Kirk, Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials, *Journal of Hazardous Materials* 82 (2001) 215–230.
- [18] R. Cenni, B. Janisch, H. Spliethoff, K.R.G. Hein, Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material, *Waste Management* 21 (2001) 17–31.
- [19] I. Fernández Olmo, E. Chacon, A. Irabien, Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland Cement, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1213–1219.
- [20] P.H. Shih, J.E. Chang, H.C. Lu, L.-C. Chiang, Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 2110–2115.
- [21] S. Valls, E. Vázquez, Stabilization and solidification of sewage sludges with portland cement, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1671–1678.
- [22] S. Valls, E. Vázquez, Accelerated carbonation of sewage sludge–cement–sand mortars and its environmental impact, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1271–1276.
- [23] S. Valls, A. Yagüe, E. Vázquez, C. Mariscal, Physical and mechanical properties of concrete with added dry sludge from a sewage treatment plant, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 2203–2208.
- [24] K. Oinuma, H. Hayashi, Infrared study of mixed-layer clay minerals, *The American Mineralogist* 50 (1965).
- [25] J. Sanz, J.M. Serratos, ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS NMR Spectra of phyllosilicates, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 4790–4793.
- [26] R.A. Kinsey, R.J. Kirkpatrick, J. Hower, K.A. Smith, E. Oldfield, High-Resolution ^{27}Al and ^{29}Si Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopic study of layer silicates, including clay-minerals, *American Mineralogist* 70 (1985) 537–548.
- [27] R.J. Kirkpatrick, R.A. Kinsey, K.A. Smith, et al., High resolution solid-state ^{23}Na , ^{27}Al , and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars, *American Mineralogist* 70 (1985) 106–123.
- [28] K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, C.M. Cardile, et al., The thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state ^{29}Si and ^{27}Al NMR, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 2645–2654.
- [29] K.L. Geisinger, R. Oestrike, A. Navrotsky, et al., Thermochemistry and structure of glasses along the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – NaBSi_3O_8 , *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (1988) 2405–2414.
- [30] D.E. Woessner, Characterization of clay minerals by ^{27}Al nuclear magnetic-resonance spectroscopy, *American Mineralogist* 74 (1989) 203–215.
- [31] M.D. Welch, J. Barras, J. Klinowski, A multinuclear NMR-study of clinocllore, *American Mineralogist* 80 (1995) 441–447.
- [32] S. Komarneni, R. Pidugu, J.E. Amonette, Synthesis of Na–4-mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr^{2+} uptake kinetics, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 205–208.
- [33] M.D. Alba, M.A. Castro, M. Naranjo, et al., Hydrothermal reactivity of Na–n-micas ($n = 2, 3, 4$), *Chemistry of Materials* 18 (2006) 2867–2872.
- [34] I. Jawed, J. Skalny, J.F. Young, Hydration of portland cement, in: P. Barnes (Ed.), *Structure and performance of cements*, Applied science publishers, London, 1983.
- [35] E.E. Hekal, M. Abd-El-Khalek, G.M. El-Shafey, F.S. Hashem, Mechanical and physicochemical properties of hardened portland cement pastes containing hydrophobic admixtures: Part 1. Compressive strength and hydration kinetics, *ZKG International* 52 (12) (1999) 697–700.
- [36] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalulchuck, L.M. Ordoñez, M.C. Naranjo, OPC-Fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2958–2966.
- [37] S.C. Pan, D.H. Tseng, Sewage sludge ash characteristics and its potential applications, *Water Science and Technology* 44 (2001) 261–267.
- [38] C.M.A. Fontes, M.C. Barbosa, R.D. Toledo Filho, J.P. Gonçalves, Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete, *International Rilem Conference on the use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, vol. 8–11, 2004, pp. 797–806.

- [39] E. Lichtfouse, G. Berthier, S. Houot, E. Barriuso, V. Bergheaud, T. Vallaes, Stable carbon isotope evidence for the microbial origin of C₁₄–C₁₈ *n*-alkanoic acids in soils, *Organic Geochemistry* 23 (1995) 849–852.
- [40] E. Ibañez, S. Borros, L. Comellas, M. Gassiot, Determination of B-hydroxy fatty acids in sewage sludge by using selected ion monitoring, *Journal of Chromatography A* 775 (1997) 287–293.
- [41] F. Basile, K.J. Voorhees, T.L. Hadfield, Microorganism gram-type differentiation based on pyrolysis-mass spectrometry of bacterial fatty acid methyl ester extracts, *Applied and Environmental Microbiology* 61 (1995) 1534–1539.
- [42] A. Conrad, M. Kontro, M.M. Keinänen, A. Cadoret, P. Faure, L. Mansuy-Huault, J.C. Block, Fatty acids of lipid fractions in extracellular polymeric substances of activated sludge flocs, *Lipids* 38 (2003) 1093–1105.
- [43] T.D. Dyer, J.E. Halliday, R.K. Dhir, Hydration reaction of sewage sludge ash for use as a cement component in concrete production, recycling and reuse of sewage sludge, *Proceeding of the International Symposium*, vol. 19–20, 2001, pp. 227–238.
- [44] M.A. Anderson, M.B. Elliott, C.C. Hickson, Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002) 345–351.
- [45] A.T. Albayrak, M. Yasar, M.A. Gurkaynak, I. Gurgey, Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 400–404.
- [46] I. de la Cruz, T. Vázquez, O. Fernández-Peña, Sulfatos en el cemento portland y su incidencia en el falso fraguado: estado actual del conocimiento, *Materiales de Construcción* 192 (1983) 43–55.



Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture

N. Husillos Rodríguez^{a,*}, S. Martínez-Ramírez^{a,b}, M.T. Blanco-Varela^a, M. Guillem^c, J. Puig^c, E. Larrotcha^d, J. Flores^d

^a Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (CSIC), Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain

^b Instituto de Estructura de la Materia (CSIC), C/Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

^c Cementos Molins S.A., Crta. N-340, 2 al 38, E-08620 Sant Vicenç dels Horts, Barcelona, Spain

^d Aguas de Barcelona S.A., Avenida Diagonal 211, 08018 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2009

Received in revised form 27 October 2010

Accepted 28 October 2010

Available online 2 November 2010

Keywords:

Sludge

Clinker

Waste management

Microstructure

ABSTRACT

This study evaluates the suitability of a water treatment plant spray-dried (atomized) sludge as a prime material for clinker manufacture. A study of the thermal behaviour of the atomized sludge was followed by a comparison of the burnability of two raw mixes, one (control) made with industrial prime materials (limestone, clay, sand) and the other with the same components except that the clay was replaced by sludge. The materials were ground to the same fineness in both mixes. The composition of the two raw mixes was: silica modulus ($M_s = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2.30$), the lime saturation factor ($\text{LSF} = \text{CaO}/(2.8\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.98$) and flux modulus ($M_f = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.50$). The free lime in the two raw mixes was measured after clinkerization at 1400, 1450 and 1500 °C for 30 min. The clinkers obtained at 1450 °C were characterized with XRF, XRD, FTIR, OM and SEM/EDX.

Atomized sludge can be used as a prime material in cement manufacture, as a substitute for clay (and also partially for limestone). Its organic fraction of the spray-dried sludge was observed to burn at around 300 °C, releasing 678 J/g sludge. This combustion temperature is high enough to guarantee the absence of spontaneous combustion and explosions in the raw meal mill.

The control clinker contained less free CaO than sludge clinker at all three temperatures. When mix with atomized sludge was studied with the Miller procedure, the reactivity of the sludge, as a component of the raw mix, was found to be high. Both clinkers contained high proportions of alite (>70%) and their microstructure was similar in terms of alite and belite crystal size and composition, while the distribution of the liquid phase was somewhat more uniform in the control.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The sludge removed from drinking and waste water treatment plants generates growing amounts of waste, which have to be managed. Sludges contain a large amount of water and to be re-used in the cement industry they have to be dried.

To manage the waste generated at a drinking water treatment plant (at Aguas de Barcelona's San Joan Despí), a new experimental treatment process by atomization has been used, which reduces sludge volume 600-fold and converts it to a readily handled powdery material that might be reusable in the cement or concrete industry [1]. The process involves the following stages: Sludge gathering and storage, pumping to thickening area, thickening, storage of thickened sludge, pumping to dehydration area, dehy-

dratation, atomization and final storage. Coagulant and polyelectrolyte dosing top off the process [1].

In a prior paper [2] the authors reported on the physical, chemical and microstructural characterization of a drinking water treatment plant (DWTP) sludge subjected to the new spray-drying process, and evaluated its possible use as an addition in industrial cement. Atomized sludge (M2) is a powdery, conveniently handled material. Its specific weight is 2.2 g/cm³, its particles are rounded with a mean size of 23.84 µm, 90% with a diameter smaller than 50 µm. Chemically, its four majority oxides are of silicon, aluminium, calcium and iron, while its crystalline phases include muscovite, clinochlore, calcite, quartz and dolomite. The moisture content is under 5% by weight and the organic matter, primarily fatty acids, accounts for 12–14%. All these properties make it initially apt to form part of a raw mix with no need for prior burning.

Studies [3–10] have been conducted to attempt to recycle water treatment sludge by using it in cement, mortar or concrete

* Corresponding author.

E-mail address: nuriiah@ietcc.csic.es (N. Husillos Rodríguez).

manufacture. Most of these papers refer to the recycling of sewage sludge and only a few include DWTP sludge.

Of the latter, Kikuchi [11] produced pilot scale (50 t/day) clinker from a blend of incinerated solid municipal waste ash, drinking water plant waste ash and limestone. Based on the setting and compressive strength of the cement made with that clinker, the author concluded that it was apt for use. Moreover, he observed that no secondary contamination occurred during the pilot test. He further concluded that 50% of prime material for cement production could be obtained from the ash generated by incinerating solid municipal waste.

Lin et al. [12,13] produced clinkers using ashes from different types of sludge (including sewage sludge and drinking water treatment plant sludge), limestone and steel mill slag, as raw materials; the moduli used were: silica modulus (1.9–3.2), iron modulus (1.7–2.5) and the lime saturation factor (0.8–0.95). According to their findings, sludge and steel mill slag can be used to replace up to 20% of the mineral components in cement prime materials.

A conclusion drawn from the reviewed literature is that due to the high water content in sludge, which rules out its grinding in raw meal mills or direct blending with such mixes, incinerated sludge ash has consistently been used in these studies as a prime material to make raw mixes or as a possible active addition. Incineration calls for facilities and additional energy that, however, render the process scantily viable.

As noted earlier, atomized sludge is readily handled and contains only 5% moisture, although it conserves part of the organic matter. Moreover, it is not treated at a sufficiently high temperature to destroy the crystalline structure of the inorganic constituents, or reduce them to ashes. This study aimed to determine the suitability of a water treatment plant spray-dried (atomized) sludge as a prime material for clinker manufacture. The burnability of a raw mix in which atomized (not incinerated) sludge was used to replace clay (and partially limestone) was determined. The composition and microstructure of the clinkers obtained with this and an equivalent industrial raw mix were also compared.

2. Experimental program

2.1. Sludge thermal behaviour

Thermal behaviour of the atomized sludge was studied with differential thermal and thermogravimetric analysis (ATD/DSC/TG), heating specimens at a rate of 4 °C/min. to a maximum temperature of 1050 °C in air. A TA Instruments SATQ600 apparatus was used.

Sludge M2 was subjected to isothermal heating at 400, 500, 600 and 700 °C for 30 min to identify the processes giving rise to the

signals on the thermogram. The product obtained was characterized with XRD and a LECO furnace was used to determine the total carbon and sulfur content.

2.2. Burnability of raw mix containing atomized sludge

To evaluate the use of sludge as a prime material in Portland cements, burnability was compared in two raw mixes: one (the control) made with industrial prime materials (limestone, clay, sand) and the other (mix M2) with the same prime materials except for the clay, which was replaced with sludge. The Fe₂O₃ used in both cases was a laboratory grade reagent. The two mixes were designed with the same silica ($M_s = 2.30$) and flux ($M_f = 1.50$) module and the same lime saturation factor (LSF = 0.98). The limestone used to make the raw mixes was ground to under 125 µm and the sand and clay to under 45 µm. Ungrounded sludge was used, with its original particle size distribution [2].

The chemical analysis of the limestone, clay, sand, atomized sludge and iron oxide is given in Table 1. X-ray fluorescence (XRF) techniques were applied to analyze the majority elements of all the prime materials, using a Philips PW1404 X-ray spectrometer fitted with a Sc–Mo tube, Super-Q software and four analyzer crystals: PX-1, GE, LIF200, LIF220. The working conditions were 40 kV and 70 mA. Minority element concentration was determined in a Thermo Jarrel ASH PW 2400 ICP-AES plasma spectrophotometer. Loss on ignition at 1000 °C was likewise determined, using a muffle furnace.

Once the prime materials had been proportioned, (the control contained 82.32% limestone, 16.14% clay, 0.6% sand and 0.94% Fe₂O₃; the M2, contained 80.13% limestone, 12.81% atomized sludge, 5.8% sand and 1.23% Fe₂O₃) mixed and blended, cylindrical wafers measuring 2 cm in diameter and weighing approximately four grams were made and subjected to three isothermal treatments at 1400, 1450 and 1500 °C for 30 min. After the treatments, the samples were removed from the kiln and air-cooled at ambient temperature. The clinkers obtained were ground and their free lime content was determined as specified in Spanish standard UNE 80-243-86.

Mix thermal behaviour was studied up to 1500 °C with DTA/TG/DSC. The heating rate was 10 °C/min, the maximum temperature 1500 °C and the atmosphere was air (100 ml/min.).

2.3. Mineralogical and microstructural study of the clinkers obtained

A Bruker D8 Advance X-ray diffractometer, consisting of a high voltage, 3-kW generator and a (1.54-Å Cu Kα) copper anode X-ray tube normally operating at 40 kV and 50 mA was used for the mineralogical characterization of the clinkers. This instrument was

Table 1

XRF (% by weight) and ICP (ppm) chemical analysis of the prime materials: (1) clay; (2) limestone; (3) sand; (4) sludge M2; (5) Fe₂O₃.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Li ⁺	
XRF (%)													
1	52.00	15.10	6.02	4.01	4.95	2.60	0.58	4.55	0.73	0.10	0.15	9.2	
2	5.60	1.30	0.58	51.10	0.58	0.00	<0.01	0.23	0.07	0.01	0.10	40.5	
3	89.40	3.90	0.61	2.06	0.03	0.00	0.07	1.79	0.04	<0.01	0.03	2.1	
4	29.63	17.57	5.18	11.85	2.15	0.34	6.09	2.85	0.56	0.15	0.94	22.7	
5	0.00	0.00	96.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.5	
	ZnO	ZrO ₂	PbO	BaO	B ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CdO
IPC (ppm)													
1	<20	<20	<20	725	480	75	195	<20	<20	<20	<20	<20	<20
2	<20	<20	<20	<20	<20	<20	57	<20	<20	<20	<20	<20	<20
3	<20	<20	<20	<20	<20	468	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4	186.7	65.8	<10.8	435.4	483	62.8	339.2	12.2	64.9	61.3	72.2	1.9	<2.3

* Li: loss on ignition at 1000 °C.

coupled to a Lynxeye detector with a 3-mm anti-scatter slit and a (0.5%) Ni K-beta filter, with no monochromator. The crystalline phases of the clinkers were quantitatively analyzed with Rietveld refinement of the XRD patterns recorded on a Philips X'Pert MPD PRO diffractometer using Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) [Ge(111) primary monochromator]. The slit settings were $\frac{1}{2}^\circ$ (fixed divergence), 1° (fixed incident anti-scatter), and $\frac{1}{2}^\circ$ (fixed diffracted anti-scatter). The diffractometer was fitted with an X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) detector set to scanning mode and maximum active length. The data were collected from 5° to 70° (2θ) for ~ 2 h, rotating the samples at 15 rpm to enhance particle statistics. The X-ray tube settings were 45 kV and 35 mA.

Ten FTIR scans were performed on KBr pellets at frequencies of from 4000 to 400 cm^{-1} and a spectral resolution of 4 cm^{-1} with a Thermo Scientific Nicolet 600 FTIR spectrometer. Portions of clinker were packed in resin, cut, polished and etched with 0.1% HNO_3 solution, for examination under a reflected light Nikon Eclipse ME600 optical microscope. Sludge morphology and struc-

ture were studied under a JEOL model JSM-5400 scanning electron microscope fitted with an OXFORD EDX apparatus and ISIS LINK software.

3. Results

3.1. Sludge M2 thermal behaviour

Figs. 1 and 2 show the DSC/TG [2] and DTG curves for atomized sludge M2. While sample mass declined steadily at all temperatures, the substantial changes in the rate of weight loss exhibited by the DTG curve denoted the existence of successive and overlapping processes. Total mass loss came to 24.35% . The DSC curve for the sludge had two endothermic signals with minima at 115 and 760°C , respectively attributed to the loss of moisture and hydration water in organic matter, and the thermal decomposition of carbonates and water loss in mica [14]. The respective enthalpies were -56 and -192 J/g .

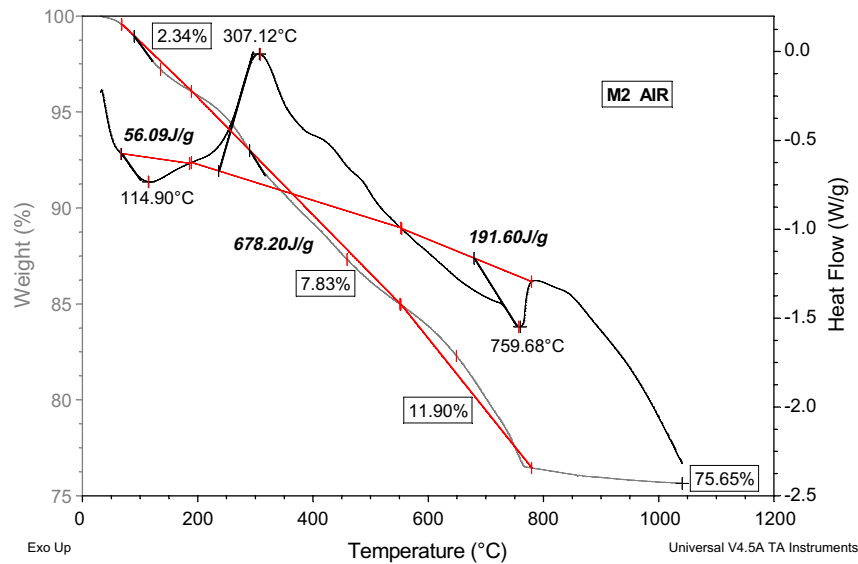


Fig. 1. DSC/TG for spray-dried sludge M2 in air.

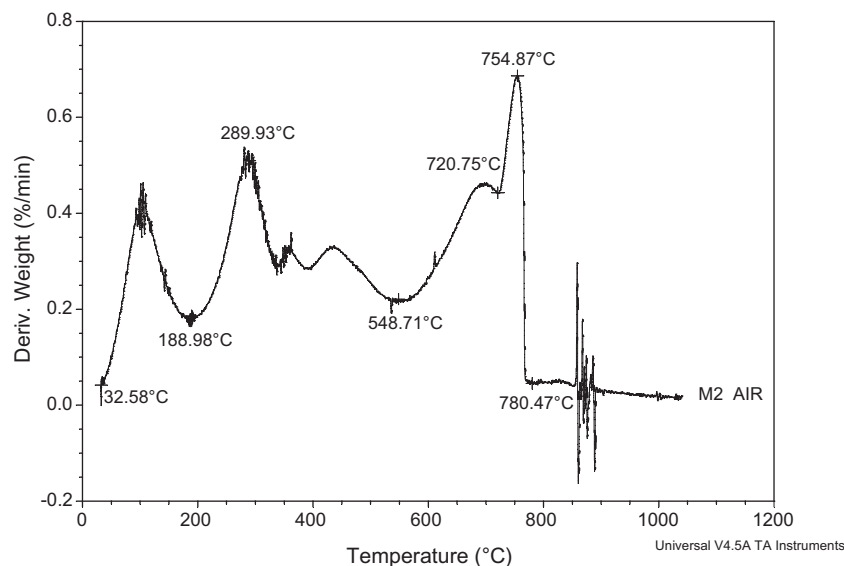


Fig. 2. DTG for spray-dried sludge M2 in air.

The strong exothermal signal with a peak at 307 °C also observed was due to the combustion of the organic matter in the material; the mass loss associated with this peak amounted to 7.83% and the enthalpy came to 678 J/g.

Moreover, the endothermal signal with a minimum at 760 °C on the DSC curve for the atomized sludge was highly asymmetric and encompassed overlapping processes that entailed mass loss (11.90%) beginning at around 550 °C (see DTG curve), with a substantial rise in the rate of loss at 721 °C.

The sludge was subjected to isothermal treatments (2 g for 30 min at 400, 500, 600 and 700 °C) and mineralogically characterized to ascertain the nature of the changes that took place at each temperature observed on the DSC/TG and DTG curves.

Fig. 3 shows the XRD patterns of the treated samples and Table 2 gives their total carbon and sulfur contents.

No difference was observed between the diffractograms for the original sludge and the sample heated at 400 °C. The chlorite (clinochlore) peak ($2\theta = 12.5^\circ$) disappeared in the XRD pattern for the 500 °C sample. The signals for calcite (CaCO_3) declined in the sample heated at 600 °C, and the reflections for mica and feldspar disappeared in the 700 °C material, while the quartz peak and especially the calcite signal declined. The new reflections observed were attributed to a product of the reaction between the silicoaluminates (nepheline: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ($2\theta = 21.18$; $2\theta = 27.15$; $2\theta = 29.61$ $2\theta = 30.84$; $2\theta = 38.27$) and CaO ($2\theta = 37.33$; $2\theta = 53.92$).

3.2. Technological aptness of sludge M2 as a raw mix component for Portland cement

Two raw mixes with the same composition were proportioned as follows: $M_S = 2.30$, $M_F = 1.50$ and $\text{LSF} = 0.98$. One, the control, contained 82.32% limestone, 16.14% clay, 0.6% sand and 0.94% Fe_2O_3 . The other, M2, contained 80.13% limestone, 12.81% atomized sludge, 5.8% sand and 1.23% Fe_2O_3 . In mix M2 the sludge replaced the clay entirely. Since the proportion of sand was greater, the reactivity of this mix may have been lower.

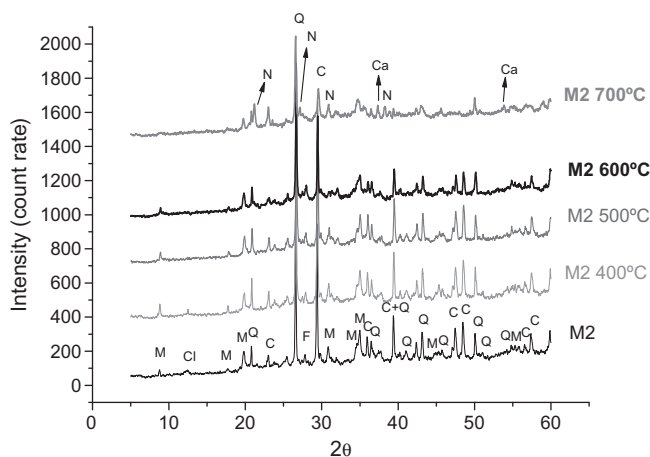


Fig. 3. Diffractograms for sludge M2 treated for 30 min at 400, 500, 600 and 700 °C. Q = quartz; C = calcite; M = mica; F = feldspar; Cl = chlorite; N = nepheline; Ca = CaO .

Table 2
C and S contents of these samples.

Sample	Original sldg.	400 °C sldg.	500 °C sldg.	600 °C sldg.	700 °C sldg.
% C	5.10	3.14	2.19	1.34	0.61
% S	0.07	0.11	0.12	0.13	0.14
S[SO_3]	0.18	0.27	0.29	0.32	0.20

Figs. 4 and 5 shows the DSC/TG curves for the control and atomized (M2) mixes during heating. The exothermal signal observed at 298 °C for sludge-containing mix M2 was due to combustion of the organic matter. The endothermal signal between 580 and 880 in both the control and M2 was due to decarbonation [15].

The exothermal signals between 1210 and 1290 °C may be attributed to solid state reactions and the progressive formation of C_2S (belite), C_{12}A_7 , C_4AF (FF) and C_3A [16]. The raw mix containing atomized sludge (M2) exhibited an intense exothermal signal (1220 °C), present but less intense on the control curve, which had two other strong exothermal signals, at 1268 °C and 1288 °C.

The endothermal signals associated with the formation of the molten mass in the clinker [15,16] appeared at over 1300 °C in the control mix (1304 °C), and at a lower temperature in the mix containing atomized sludge (M2) (1282 °C). The small differences between Thermal behaviour of both control and M2 raw mixes would indicate the aptness of sludge M2 as prime material for clinker manufacture.

3.3. Burnability of control and atomized sludge (M2) mixes

Table 3 gives the free CaO values for the control and M2 mixes, burned at 1400, 1450 and 1500 °C for 30 min. The free lime values in the M2 clinkers were higher than found for the control clinkers

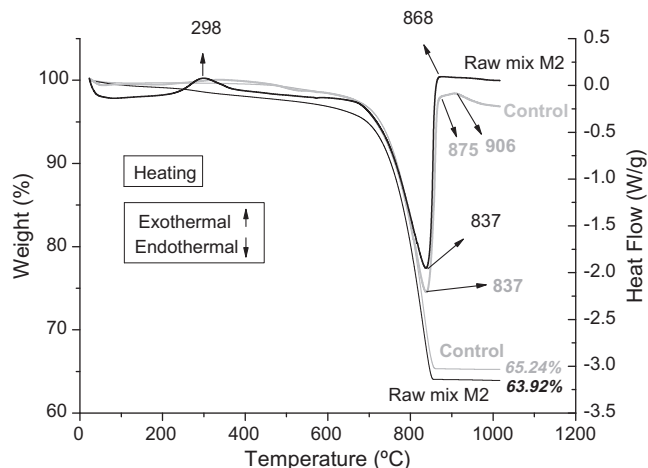


Fig. 4. DSC/TG for control and spray-dried (M2) raw mixes during heating (to 1000 °C).

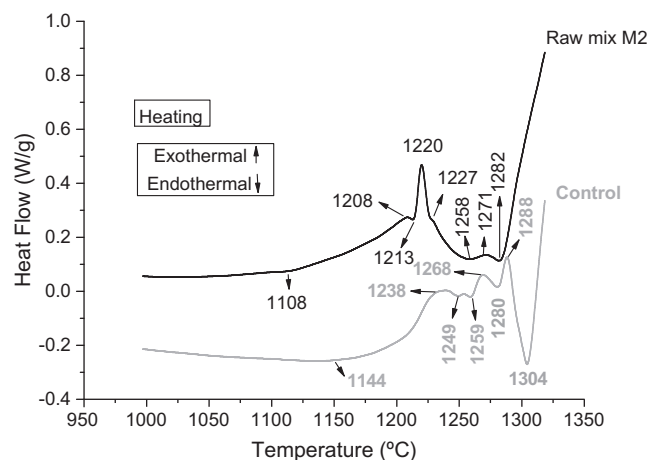


Fig. 5. DSC/TG for control and spray-dried (M2) raw mixes during heating (950–1350 °C).

Table 3

Free CaO values in clinkers (% by weight).

1400 °C		1450 °C		1500 °C	
Control (%)	M2(%)	Control	M2	Control (%)	M2 (%)
2.38	3.20	0.46	1.99	0.66	1.92

at all three temperatures studied. Table 4 shows the results of the chemical analysis of clinkers obtained at 1450 °C.

The two clinkers had similar chemical compositions, with a higher Na₂O content in clinker M2 due to the presence of the sludge, although the value observed was within the normal range [12,17]. The variation in the MgO content in clinker M2 can be explained by the replacement of clay with sludge M2.

An increase was likewise observed in the percentage of P₂O₅ in clinker M2, with a value slightly higher than normal (0.2%) [17]. Further to the literature, cements produced with clinkers having 2.5% P₂O₅ exhibit lower strength due to the decomposition of the C₃S, which yields P₂O₅-rich α-C₂S [17]. Raising the P₂O₅ content raises the free CaO content and lowers the C₃S/C₂S ratio [12,17]. When the P₂O₅ content in the clinker exceeds 0.5%, C₃A formation declines, and with it cements strength.

3.4. Mineralogical characterization of the clinkers obtained at 1450 °C

The FTIR spectra (Fig. 6) showed OH stretching vibration bands at 3436 cm⁻¹ and H–O–H bending vibration bands at around 1631 cm⁻¹ present in water. The most intense band at around 925 cm⁻¹, the silicate Si–O stretching vibration zone, had two shoulders, the first at 876 cm⁻¹ and the second at 841 cm⁻¹, characteristic of alite and belite, respectively. Another signal appeared at 720 cm⁻¹, denoting the Al–O vibrations in ferrite and tricalcium aluminate. The band at 522 cm⁻¹ can be attributed to the two calcium silicates and the signal at 454 cm⁻¹ to the Al–O vibrations in C₃A. A small signal in the C–O group vibration zone in the carbonates was wide on the control clinker spectrum, but exhibited two peaks, at 1446 and 1412 cm⁻¹, on the M2 spectrum, denoting slight weathering of the sample.

Figs. 7 and 8 show the diffractograms for the two clinkers and a detail of the 2θ = 28–38° region. Four majority phases were identified: the chief differences between the two clinkers were the presence of free lime in the sludge clinker, not detectable in the control, and the proportions of tricalcium aluminate and ferrites.

The quantitative analysis via Rietveld refinement of the phases in the atomized sludge (M2) and control clinker samples, normalized to 100% crystalline phases (i.e., excluding the amorphous material content), is given in Table 5.

According to the XRD results, both clinkers contained very high and similar percentages of alite and a relatively low proportion of belite. Nonetheless, the composition of their respective interstitial phases varied substantially, with a very high aluminate and low ferrite content in clinker M2, and proportions closer to the Bogue formula calculations in the case of the control (Table 5).

The fact that clinker M2 contained more crystallized C₃A might be related to the rate at which the sample was cooled, for C₃A is known to crystallize more effectively at slower rates. As a result, the ferrite obtained contains less Al in its structure. When cooling

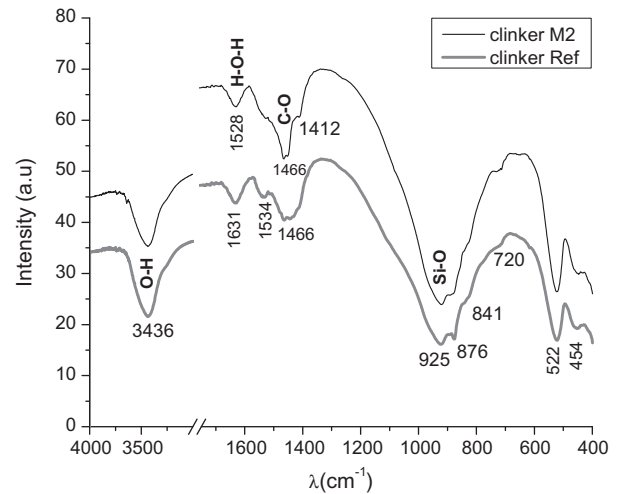


Fig. 6. FTIR spectra for the raw mixes made with M2 and clinkerized at 1450 °C for 30 min.

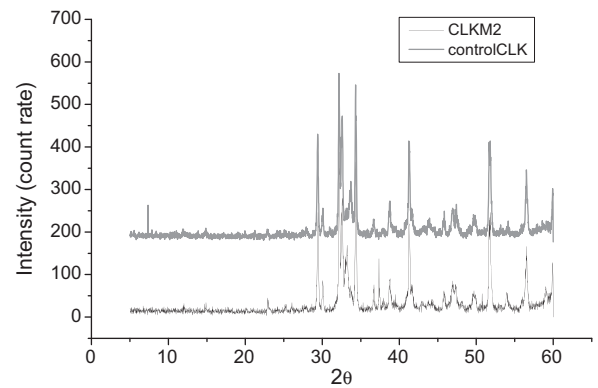


Fig. 7. XRD patterns for M2 and the control clinkerized at 1450 °C for 30 min.

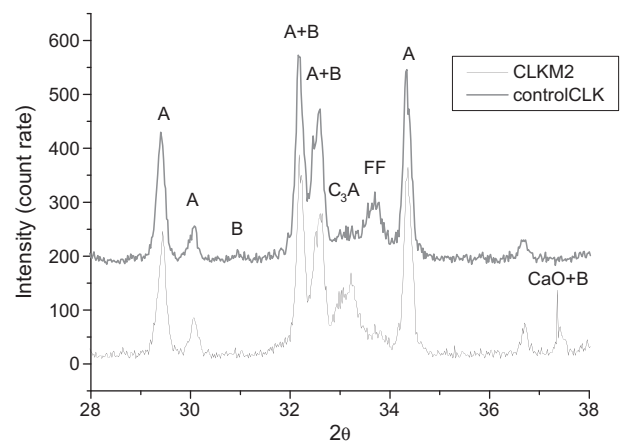


Fig. 8. Detail of the diffractogram in Fig. 7. A = Ca₃SiO₅ (alite); B = Ca₂SiO₄ (belite); C₃A = Ca₃Al₂O₆; FF = Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (ferritic phase); CaO.

Table 4

Chemical analysis of the control and M2 clinkers, expressed in oxides (% by weight). Loss on ignition: control clinker: 0.32%; clinker M2: 0.43%.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO
Ct. cl.	20.80	5.60	3.82	66.00	2.05	0.07	0.18	0.45	0.28	0.04	0.11	0.05
Cl.M2	20.90	5.30	3.66	66.90	1.26	0.07	0.34	0.33	0.20	0.04	0.27	0.05

Table 5

Quantitative analysis of the phases in clinkers obtained at 1450 °C.

Phase (%)	Clinker M2		Control clinker	
	(XRD, Rietveld)	(XRF, Bogue)	(XRD, Rietveld)	(XRF, Bogue)
C ₃ S (Ca ₃ SiO ₅)	72.1(1)	64.50	73.4(1)	65.57
C ₂ S (Ca ₂ SiO ₄)	4.6(4)	11.35	7.3(4)	10.25
C ₃ A (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	18.0(2)	7.90	5.4(2)	8.42
C ₄ AF (Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀)	3.8(1)	11.13	13.9(1)	11.61
SiO ₂	0.7(1)			
CaO	0.8(1)	1.99		0.46

is faster, however, the C₃A obtained is microcrystalline, the ferrite has a higher Al content and part of the aluminium remains in the vitreous interstitial matter where it cannot be detected by XRD.

3.5. Reflected light optical microscopy

Clinker M2 exhibited numerous alite crystals ranging from 10 to 40 µm (Fig. 9) surrounded by the interstitial phase, in turn characterized by the presence of large tricalcium aluminate crystals.

Note the presence of belite clusters (Fig. 10) surrounded by a barrier of intergrown alite crystals which are larger than in other areas of the sample. The belite clusters are associated with the solid state reaction of large quartz particles with lime, surrounded by smaller proportions of molten mass than the rest of the clinker. At temperatures of 1340 °C the belite crystals dissolved around the edges, reacted with the CaO dissolved in the molten mass and be-

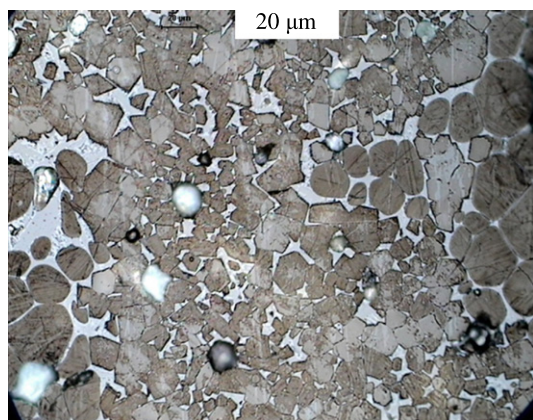


Fig. 9. Clinker M2. Idiomorphic alite crystals between large belite crystals.

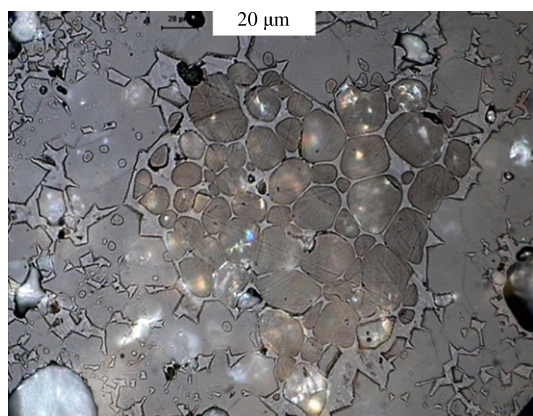


Fig. 10. Clinker M2. Belite cluster surrounded by interstitial phase.

gan to precipitate, while the growth of alite crystals ultimately formed a physical barrier around the unreacted belite crystals. This hindered the diffusion of silicate ions outward from and calcium ions inward to the cluster, thereby impeding the advance of the alite formation reaction in this area [18–20].

The non-uniform distribution of the interstitial phase observed in other areas (Fig. 11) was associated with the melting of thick, flux-bearing particles, in this case thick sludge M2 particles.

The control sample exhibited uniform phase distribution (Figs. 12 and 13) and had a smaller proportion of belite. The main difference, however, was found in the interstitial phase, which had a higher ferrite content in the control clinker and a higher C₃A content in clinker M2. Belite clusters were also observed, as above.

3.6. Elemental phase analysis

The phases constituting Portland clinker form as a result of the solid state reaction involving elemental oxides and of crystallization out of a molten mass, with the uptake of a series of elements in their structure not included in their stoichiometric composition. The solubility of the majority and minority elements in the clinker phases depends not only on the chemical composition of the raw mix, but also on the heating and cooling rates, maximum temperature attained and so on.

The elemental composition of these phases was studied with BSE/EDX, using the polished samples examined under a reflected light microscope.

Table 6 gives the results for alite and belite, expressed in the form of oxides, as well as for the aluminates and ferrites in the interstitial phase.

These results showed that Mg was more soluble in alite, while belite solubilized Na, K, Al and Fe more effectively. Large amounts of Si but barely any S were solubilized in the aluminates and ferrites, which were analyzed jointly because the spatial resolution of the microscope was insufficient for separate analysis.

4. Discussion

The DSC/TG study of the atomized sludge yielded findings of technological interest. According to these results, the organic fraction of the atomized sludge burned at around 300 °C, releasing 678 J/g sludge, a combustion temperature high enough to guarantee the absence of spontaneous combustion and explosions in the raw meal mill. Organic matter combustion continued under the experimental conditions to a temperature of 500 °C. Although between 400 and 500 °C the XRD analyses showed no other change in the sample than the disappearance of the clinocllore reflections, around 1% of carbon was lost in that range. This effect must be attributed to organic matter and not to carbonates, given the fairly low temperatures involved. The carbon content in the sample treated at 500 °C (2.19%) was found in the inorganic fraction carbonates, an observation consistent with the mineralogical composition of the atomized sludge [2] (16.7% calcite and 3.1% dolomite). Thermal decomposition of the carbonates began at temperatures of over 500 °C and became especially intense at 700 °C, along with decomposition with the constituent mica, feldspar and so on. Moreover, solid state reactions involving nepheline took place at this temperature.

Atomized sludge M2 replaced the clay in raw mix M2. Since the chief compositional difference between clay and sludge is SiO₂, the mix containing the latter had to be prepared with a higher content of quartz sand, whose burnability is low. Another important difference is the much higher proportions of CaO and Na₂O in the sludge than in the clay, which in turn contains much more MgO. Replacing the clay with atomized sludge also raised the relative amounts of



Fig. 11. Interstitial phase-rich area of clinker M2.

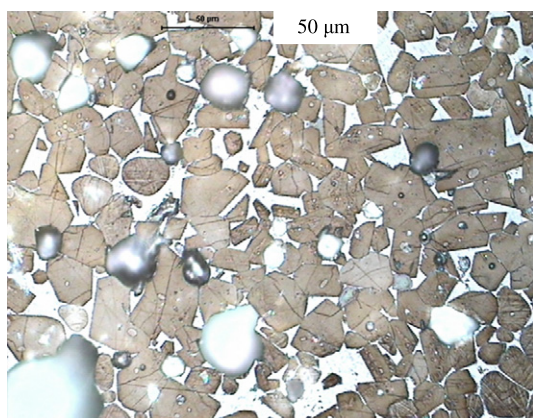


Fig. 12. Control clinker. Well crystallized alite surrounded by interstitial phase.

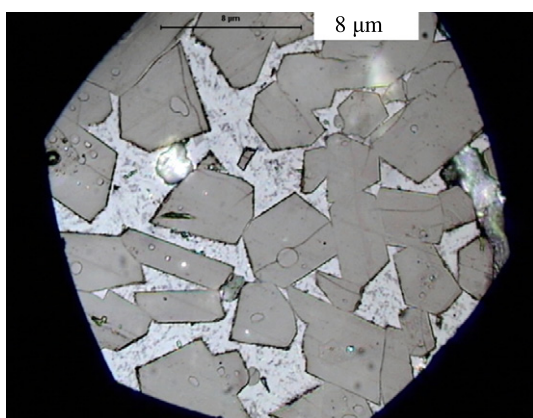


Fig. 13. Control clinker by uniformly distributed phase.

certain minority oxides, namely Zn, Zr, V, Ni, Cu and As, and lowered the BaO content.

The thermal behaviour of the two raw mixes was similar up to 1200 °C, with no differences in decarbonation temperatures. The exothermal solid state reaction signal was higher in raw mix M2, whose eutectic temperature was around 15° lower than in the control. The intense exothermal signal on the 1220 °C DSC curve for mix M2 may have been due to the mass formation of C_2S , inasmuch as quartz and lime react in a narrow temperature range. That reaction would have taken place at lower temperatures in the control due to its lower quartz content. Moreover, quartz is known to be

Table 6

EDX chemical analysis of clinker M2 and the control.

Oxide	ALITE		BELITE		FF + Al	
	Ct. cl.	Cl.M2	Ct. cl.	Cl.M2	Ct. cl.	Cl.M2
Na ₂ O	0.07(9)	0.6(2)	0.21(7)	1.5(1)	0.03(6)	2.9(4)
MgO	1.1(1)	0.8(1)	0.4(2)	0.34(7)	3.0(5)	1.2(4)
Al ₂ O ₃	0.2(6)	0.6(1)	0.8(5)	1.1(5)	21(4)	22(3)
SiO ₂	26.8(3)	27(1)	33.3(8)	33.3(6)	9(4)	8(3)
SO ₃	0.12(8)	0.13(5)	0.15(8)	0.21(5)	0.11(7)	0.09(1)
K ₂ O	0.56(8)	0.4(1)	1.5(1)	0.73(4)	2(1)	0.8(1)
CaO	70.4(5)	70(2)	62.4(3)	61.3(5)	51(4)	50(2)
Fe ₂ O ₃	0.8(1)	1.0(9)	1.4(4)	1.6(4)	14(2)	14(2)

less reactive with lime than the SiO₂ in clay [21]. That may be an indication of the lower reactivity of raw mix M2 than the control at solidus temperatures. Furthermore, the presence of MgO in the control mix and of Na and K in mix M2 would explain the temperature at which the first molten mass was formed (1304 °C and 1282 °C respectively), several degrees lower than the eutectic temperature in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system [22].

Raw mix burnability is related to the rate at which CaO combines during the thermal process and is evaluated in terms of chemical, physical and mineralogical parameters. The empirical equations developed by Miller [23], (1 and 2) were used to evaluate the contribution of the M2 residue to the total free CaO in the clinkers obtained at 1400 and 1500 °C. These equations, which incorporate chemical parameters and raw mix particle size, are as follows:

$$\begin{aligned} \text{CaO}_{1400^\circ\text{C}} = & 0.31(\text{LSF}-100) + 2.18(M_s-1,8) + 0.33C_{125} \\ & + 0.73Q_{45} + 0.34Aq \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{CaO}_{1500^\circ\text{C}} = & 0.21(\text{LSF}-100) + 1.59(M_s-1,9) + 0.22C_{125} \\ & + 0.40Q_{45} + 0.08Aq \end{aligned} \quad (2)$$

where LSF is the lime saturation factor; M_s , the silica modulus; C_{125} , the % of limestone with a particle size >125 µm; Q_{45} , the % of sand >45 µm; Aq , – the % of clay material >63 µm.

The free lime in the clinkers obtained at the above two temperatures can be calculated from the Miller prediction models, i.e., by applying Eqs. (1) and (2) to the raw mixes. The free lime in the control mix was determined by raw mix compositional parameters LSF and M_s , inasmuch as the particle size terms were nil (the limestone grain size was <125 µm and the sand and clay particles were <45 µm). For the raw mix containing atomized sludge, both

Table 7

Calculated and experimental free lime values and new modulus values computed from the chemical composition of the clinkers.

	Clinker modulus			1400 °C		1500 °C	
	LSF	M_s	M_f	Experimental (%)	Calculated Eq. (1)	Experimental (%)	Calculated Eq. (2)
Control clinker	98.02	2.20	1.46	2.38	0.26	0.66	0.06
Clinker M2	99.62	2.33	1.44	3.20	1.99	1.92	0.83

compositional and sludge particle size terms were used in the calculations, for 2.8% of the sludge particles were over 63 μm [23].

The analysis of the clinkers obtained when the raw mix was burned at 1450 °C (Table 4) revealed slight compositional differences between the two. Their LSF and M_s values found from the aforementioned chemical analyses are given in Table 7, along with the free lime values found experimentally and calculated with Eqs. (1) and (2).

The free lime values obtained experimentally were higher than predicted by the model in both clinkers at both temperatures used in the study; i.e., prime material reactivity was somewhat lower than the statistical mean.

The experimental free lime values were consistently higher in the sludge-containing clinker than in the control. In the clinker M2 obtained at 1400 °C, but not in the material obtained at 1500 °C, this difference is explained by the contribution of the Aq term in the polynomial (0.95% of CaO due to sludge M2 particle size). The reason lies in the higher quartz sand content (which is harder to burn than clay or sludge) in the atomized sludge mix, or its higher alkali content, whose origin is to be found in the sludge.

The coefficients affecting term Aq in Eqs. (1) and (2), calculated by entering the respective values in the equations, i.e., free lime, LSF, M_s and the percentage of atomized sludge particles larger than 63 μm , are given in Table 8. The Aq coefficient for raw mix M2 burned at 1400 °C was 50% lower than Miller's statistical mean. This is an indication of the good burnability of sludge as a component of the raw mix; nonetheless, the coefficient was 25% higher than the statistical mean when the mix was burned at 1500 °C.

The mineralogical differences between the two clinkers revealed by XRD analysis, primarily relating to the composition of the interstitial phase, are consistent with different cooling rates. De la Torre et al. [24] showed that a clinker cooled slowly may have much higher aluminate and lower belite content than when it is subjected to more effective quenching, even though the Bogue mineralogical composition would be the same in both cases. Clinker M2 was cooled more slowly and as a result more C_3A and less ferritic phase crystallized out of the molten mass, which presumably had a smaller proportion of Al than the control clinker, which was cooled at a higher rate. The microscopic study of the clinkers obtained at 1450 °C confirmed the higher C_3A content and the larger particle size of this crystal in the clinker M2 than in the control clinker interstitial phase.

The clinkers obtained contained a high proportion of silicates, whose exact value differed, however, depending on whether it was estimated by the Bogue or Rietveld methods. The alite content found with XRD was similar and around 8% higher than calculated

with the Bogue formulas, whereas the belite values found with the Bogue method were higher. The explanation may be that the Bogue approach assumes that calcium only exists in non-tetrahedral crystallographic silica and that only silicon is taken up in the tetrahedral sites (whereas the microanalysis in Table 6 shows Mg and Al uptake as well).

Finally, according to the microscopic study, the morphology of the silicates in the two clinkers was similar, although the phase distribution was less uniform in clinker M2 than in the control.

5. Conclusions

In this study the suitability of a DWTP atomized sludge as a prime material for clinker manufacture has been evaluated. The main conclusions are:

1. The organic fraction of the atomized sludge burns at around 300 °C, releasing 678 J/g sludge. Under the present experimental conditions, the organic matter continued to burn up to a temperature of 500 °C. These combustion temperatures are high enough to guarantee the absence of spontaneous combustion and explosions in the raw meal mill.
2. The burnability of atomized sludge-containing raw mix is somewhat lower than in the control mix. This can be attributed to the higher quartz content in the former, inasmuch as sludge reactivity was found to be high.
3. The clinker obtained after burning raw mix with 12% atomized sludge at 1450 °C for 30 min contained over 75% silicates and 22% interstitial phase. The microstructural analysis showed no differences in silicate crystal size or composition between this clinker and the control.
4. Atomized sludge studied can be used as a raw mix prime material in cement manufacture, as substitute for clay and partial substitute of limestone.

Acknowledgements

This study was conducted under the leadership of Aguas de Barcelona as part of a CENIT (National Strategic Consortia for Technical Research) project titled "Technological development for a self-sustainable urban water cycle" (SOSTAQUA), funded by the Spanish Centre for Technological Development in Industry (CDTI).

References

- [1] Patent no. ES2157752 (A1). Procedimiento de obtención de un producto pulverulento a partir de la fracción de rechazo de una planta potabilizadora de agua, producto obtenido con tal procedimiento y utilización de tal producto; 2002 <(http://lp.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=ES&NR=2157752A1&KC=B1&DB=lp.espacenet.com&locale=es_LP)>.
- [2] Husillos Rodríguez N, Martínez-Ramírez S, Blanco-Varela MT, Guillem M, Puig J, Larrotcha E, et al. Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. *Cem Concr Res* 2010;40:778–86.
- [3] Tay JH. Reclamation of wastewater and sludge for concrete making. *Resour Conserv Recycl* 1989;2:211–27.
- [4] Al Sayed MH, Madany IM, Buali ARM. Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions. *Construct Build Mater* 1995;9:19–23.

Table 8

Aq coefficient values for raw mix M2 calculated from clinker chemical composition, free lime and fineness data.

Sample	Aq coefficient	Aq coefficient (Miller equation)
Mix M2, 1400 °C	0.168	0.34
Mix M2, 1500 °C	0.103	0.08

- [5] Monzó J, Payá J, Borrachero MV, Gírbés I. Reuse of sewage sludge ashes (ssa) in cement mixtures: the effect of ssa on the workability of cement mortars. *Waste Manage* 2003;23:373–81.
- [6] Yagüe A, Valls S, Vázquez E, Albareda F. Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants. *Cem Concr Res* 2005;35:1064–73.
- [7] Wang KS, Chiou IJ, Chen CH, Wang D. Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash. *Construct Build Mater* 2005;19:627–33.
- [8] Chiou IJ, Wang KS, Chen CH, Lin YT. Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash. *Waste Manage* 2006;26:1453–61.
- [9] Luo HL, Lin DF. Study the surface color of sewage sludge mortar at high temperature. *Construct Build Mater* 2007;21:90–7.
- [10] Garcés PA, Pérez Carrión MA, García-Alcocel EB, Payá J, Monzó J, Borrachero MV. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Manage* 2008;28:2495–502.
- [11] Kikuchi R. Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker. *Resour Conserv Recycl* 2001;31:137–47.
- [12] Lin KL, Lin CY. Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cem Concr Res* 2005;35:1999–2007.
- [13] Lin KL, Chiangand KY, Lin CY. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers. *Cem Concr Res* 2005;35:1074–81.
- [14] Mackenzie KJD, Brown IWM, Cardile CM, et al. The Thermal reactions of muscovite studied by high-resolution solid-state ^{29}Si and ^{27}Al NMR. *J Mater Sci* 1987;22:2645–54.
- [15] Kakali G, Parissakis G, Bouras D. A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide. *Cem Concr Res* 1996;26(10):1473–8.
- [16] Puertas F, García-Díaz I, Barba A, Gazulla MF, Palacios M, Gómez MP, et al. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cem Concr Compos* 2008;30:798–805.
- [17] Caponero J, Tenório AS. Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker. *Resour Conserv Recycl* 2000;29:169–79.
- [18] Fundal, E. Optical measurements of cement clinker – part I, *World Cement*, September 1982. pp. 276–83; Part II, *World Cement*, October 1982. pp. 318–24.
- [19] Campbell DH. Microscopical examination and interpretation of Portland cement clinker. Portland Cement Association USA; 1999.
- [20] Butt YM, Timashev VV, Osokin AP. The mechanism of clinker formation processes and modification of its structures. *Proc Int Congr Chem Cem*, 6th, Moscu; 1974.
- [21] Buchi R. Influence de la nature et la préparation des matières premières sur la reactivité des crus. In: *Proc Int Congr Chem Cem*, 7th, Paris 1; 1980, p. 1-1/3.
- [22] Bucchi R. Features on the role of minor compounds in cement clinker. Part I, *World Cem Technol* 1981;12(6):210–31.
- [23] Miller FM. La microscopie dans l'évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux* 731. 1981;4:212–8.
- [24] De la Torre AG, Bruque S, Aranda MAG, Blanco-Varela MT, Zúñiga FJ. Direct mineralogical quantification of Portland cements by the Rietveld method. *Cemento y Hormigón* 2003;850:4–15.